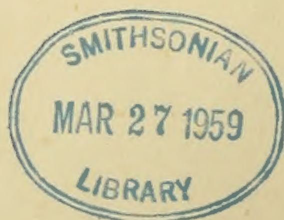

SMITHSONIAN
MAR 27 1959
LIBRARY

A32

REGISTER.

KONINKLIJKE AKADEMIE VAN WETENSCHAPPEN TE AMSTERDAM.

VERSLAG VAN DE GEWONE VERGADERING DER WIS- EN NATUURKUNDIGE AFDEELING van Zaterdag 27 Mei 1911.

Voorzitter: de Heer H. A. LORENTZ.
Secretaris: de Heer J. D. VAN DER WAALS.

INHOUD.

Het Proces-Verbaal der vorige vergadering wordt gelezen en goedgekeurd.

Ingekomen zijn:

1°. Kennisgevingen van de Heeren P. P. C. Hoek en H. Kamerlingh Onnes, dat zij verhinderd zijn de vergadering bij te wonen.

2°. Missive van Z.Exc. den Minister van Binnenlandsche Zaken dd. 16 Mei 1911 met bericht dat de benoemingen van den Heer J. P. Kuenen te Leiden tot gewoon lid en van den Heer W. Voigt te Göttingen tot buitenlandsch lid der Akademie door H.M. de Koningin zijn bekrachtigd.

Voor kennisgeving aangenomen.

3°. Brieven van de Heeren J. P. Kuenen en W. Voigt, waarin zij hun dank betuigen voor de benoeming respectievelijk tot gewoon en tot buitenlandsch lid der Akademie.

Voor kennisgeving aangenomen.

4°. Drie exemplaren van een „Preliminary announcement" van het 8ste internationale Congres voor toegepaste scheikunde, in September 1912 te Washington en te New-York te houden.

Ter kennisneming voor de leden beschikbaar gesteld.

5°. Circulaire van het Comité tot huldiging van Prof. Giovanni Capellini te Bologna den 12 Juni a.s.

Ter kennisneming voor de leden beschikbaar gesteld.

Het nieuwe lid der Akademie, de Heer J. P. Kuenen, wordt door de Heeren C. Winkler en L. Bolk binnengeleid en door den Voorzitter verwelkomd.

De rooster der wetenschappelijke bijdragen voor de vergaderingen der Afdeeling van Mei 1911—Mei 1912 wordt onveranderd goedgekeurd zooals hij in ontwerp vastgesteld en aan de leden verzonden was.

De Voorzitter benoemt eene commissie, samengesteld uit de Heeren H. G. van de Sande Bakhuyzen, H. Haga en P. Zeeman, met de opdracht om van advies te dienen omtrent het door Z.Exc. den Minister van Binnenlandsche Zaken den 2en Maart j.l. met verzoek om advies aan de Afdeeling gezonden schrijven van Zijne Exc. den Minister van Landbouw, Nijverheid en Handel, waarin deze het gevoelen van den Minister van Binnenlandsche Zaken vraagt over de wenschelijkheid eener toetreding van ons land tot de in 1875 gesloten internationale Meterconventie. De genoemde Heeren verklaren zich bereid aan die opdracht te voldoen.

Natuurkunde. — De Heer LORENTZ biedt eene mededeeling aan van den Heer J. J. VAN LAAR: „*Iets over den vasten toestand*". VII (*Slot*).

(Mede aangeboden door den Heer F. A. H. SCHREINEMAKERS).

30. Wij zullen thans nog even nagaan welke wijzigingen enkele formules en uitkomsten ondergaan, wanneer niet *twee* enkelvoudige moleculen, maar meerdere, b.v. n, zich tot een samengesteld molecuul associeeren.

In de eerste plaats de formule voor β, den dissociatiegraad der complexe moleculen. De berekening van I (Verslag van 11 Maart 1909), p. 830—833 wordt nu als volgt gewijzigd.

De evenwichtsconditie

$$-\mu_1 + n\mu_2 = 0 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (a)$$

gaat na substitutie der waarden voor μ_1 en μ_2 (zie p. 831 l.c.) over in

$$(-C_1 + nC_2) - \left[-\frac{\partial\Omega'}{\partial n_1} + n\frac{\partial\Omega'}{\partial n_2}\right] + RT(-\log c_1 + n\log c_2) = 0,$$

waarin $\Omega' = \int pdv - pv - RT\,\Sigma n_1 \,.\, \log \Sigma n_1$, terwijl C_1, C_2, n_1, n_2, c_1 en c_2 de bekende beteekenis hebben (zie p. 831). Verder is

$$\frac{\partial\Omega'}{\partial\beta} = \frac{\partial\Omega'}{\partial n_1}\frac{dn_1}{d\beta} + \frac{\partial\Omega'}{\partial n_2}\frac{dn_2}{d\beta} = -\frac{\partial\Omega'}{\partial n_1} + n\frac{\partial\Omega'}{\partial n_2},$$

wijl $n_1 = 1-\beta$ en $n_2 = n\beta$ is, zoodat de evenwichtsvergelijking overgaat in

$$(-C_1 + nC_2) - \frac{\partial\Omega'}{\partial\beta} + RT\log\frac{c_2^{\,n}}{c_1} = 0,$$

of in

$$\log\frac{n^n\beta^n}{(1-\beta)\,(1+(n-1)\,\beta)^{n-1}} = \frac{(C_1 - nC_2) + \dfrac{\partial\Omega'}{\partial\beta}}{RT}, \quad . \quad . \quad (b)$$

daar

$$c_1 = \frac{n_1}{n_1+n_2} = \frac{1-\beta}{1+(n-1)\,\beta}\,;\; c_2 = \frac{n_2}{n_1+n_2} = \frac{n\beta}{1+(n-1)\,\beta}$$

is. Hierin is nu verder de waarde van $\dfrac{\partial\Omega'}{\partial\beta}$ door middel van de toestandsvergelijking te berekenen. Uit

$$p = \frac{(1+(n-1)\,\beta)\,RT}{v-b} - \frac{a}{v^2} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (c)$$

volgt:

$$\int pdv = (1+(n-1)\,\beta)\,RT\log(v-b) + \frac{a}{v},$$

daar wij weten, dat gedurende deze integratie de grootheid β konstant moet worden gehouden, daar zij op een mengsel van de *bepaalde* samenstelling β betrekking heeft. (Eerst door de evenwichtsconditie $-\mu_1 + n\mu_2 = 0$ wordt deze waarde van β nader vastgelegd). Voor Ω' verkrijgen wij derhalve:

$$\Omega' = (1 + (n-1)\beta)\, RT \log \frac{v-b}{1+(n-1)\beta} + \frac{a}{v} - pv,$$

zoodat voor $\frac{\partial \Omega'}{\partial \beta}$ wordt verkregen:

$$\frac{\partial \Omega'}{\partial \beta} = (n-1)\, RT \log \frac{v-b}{1+(n-1)\beta} - (n-1)\, RT +$$

$$+ \frac{1+(n-1)\beta}{v-b}\, RT \left(\frac{\partial v}{\partial \beta} - \frac{db}{d\beta}\right) - \frac{a}{v^2}\frac{\partial v}{\partial \beta} - p\frac{\partial v}{\partial \beta}.$$

De grootheid a hebben wij nl. onafhankelijk van β ondersteld. Immers

$$a = n_1{}^2 a_1 + 2n_1 n_2 a_{12} + n_2{}^2 a_2$$

gaat met $n_1 = 1 - \beta$, $n_2 = n\beta$, $a_{12} = \frac{a_1}{n}$, $a_2 = \frac{a_1}{n^2}$ over in

$$a = [(1-\beta)^2 + 2(1-\beta)\beta + \beta^2]\, a_1 = a_1,$$

d. w. z. onafhankelijk van β. (a en a_1 hebben beide betrekking op een n-voudige „moleculaire" hoeveelheid). Tengevolge der toestandsvergelijking vallen verder alle termen met $\frac{\partial v}{\partial \beta}$ weg, zoodat wij overhouden:

$$\frac{\partial \Omega'}{\partial \beta} = (n-1)\, RT \log \frac{RT}{p + a/v^2} - (n-1)\, RT - (p + a/v^2)\, \Delta b, \quad . \quad (d)$$

wijl $b = n_1 b_1 + n_2 b_2 = (1-\beta)\, b_1 + n\beta b_2 = b_1 + \beta(-b + nb_2) = b_1 + \beta\Delta b$ is. De grootheid $\Delta b = -b_1 + nb_2$ stelt dus wederom de volume-verandering voor, wanneer een samengesteld molecuul in n enkelvoudige moleculen overgaat. Wij weten speciaal uit de laatste mijner Verhandelingen over den vasten toestand, dat deze toestand staat of valt met de grootheid Δb. Zoodra $\Delta b = 0$ wordt, is er ook *geen vaste* toestand meer.

Substitutie van (d) in (b) en invoering der waarden van C_1 en C_2 geeft alsnu:

$$\log \frac{n^n \beta^n}{(1-\beta)(1+(n-1)\beta)^{n-1}} = \frac{1}{RT}\Big[-T(\log T - 1)(k_1 - nk_2) +$$

$$+ [(e_1)_0 - n(e_2)_0] - T[(\eta_1)_0 - n(\eta_2)_0] + (n-1)\, RT \log RT -$$

$$- (n-1)\, RT \log (p + a/v^2) - (n-1)\, RT - (p + a/v^2)\, \Delta b \Big],$$

of ook:

$$\log \frac{\beta^n}{(1-\beta)(1+(n-1)\beta)^{n-1}} = (\log T - 1)\frac{-k_1+nk_2}{R} - \frac{-(e_1)_0+n(e_2)_0}{RT} +$$

$$+ \frac{-(\eta_1)_0+n(\eta_2)_0}{R} + (n-1)\log R + (n-1)\log T - (n-1) - \log n^n -$$

$$- (n-1)\log(p+{}^a/_{v^2}) - \frac{p+{}^a/_{v^2}}{RT}\Delta b.$$

Stellen wij nu:

$$\left.\begin{aligned} -\frac{-k_1+nk_2}{R} + \frac{-(\eta_1)_0+n(\eta_2)_0}{R} + (n-1)\log R - (n-1) - \log n^n = \log c \\ \frac{-k_1+nk_2}{R} = \gamma\,; \qquad -(e_1)_0 + n\,(e_2)_0 = q_0 \end{aligned}\right\}, (e)$$

zoo wordt:

$$\log \frac{\beta^n}{(1-\beta)(1+(n-1)\beta)^{n-1}} = \log c + \gamma \log T - \frac{q_0}{RT} +$$

$$+ (n-1)\log T - (n-1)\log(p+{}^a/_{v^2}) - \frac{p+{}^a/_{v^2}}{RT}\Delta b,$$

en derhalve ten slotte:

$$\frac{\beta^n}{(1-\beta)(1+(n-1)\beta)^{n-1}} = \frac{cT^{\gamma+(n-1)}\, e^{-\frac{q_0}{RT}}\, e^{-\frac{p+{}^a/_{v^2}}{RT}\Delta b}}{(p+{}^a/_{v^2})^{n-1}} \quad . \quad (28)$$

Voor $n=2$ gaat deze betrekking in formule (2) op p. 833 l.c. over. Het eenige verschil is ten slotte daarin gelegen, dat de exponent van T in plaats van $\gamma+1$ algemeen $\gamma+(n-1)$ geworden is; dat in den noemer niet $p+{}^a/_{v^2}$, maar $(p+{}^a/_{v^2})^{n-1}$ staat, terwijl het eerste lid in plaats van $\frac{\beta^2}{(1-\beta)(1+\beta)}$ geworden is wat (28) aangeeft.

31. Het is hier de plaats met een enkel woord te spreken over de dimensies van de konstante c. Nemen wij een m-maal grootere hoeveelheid stof, dan blijft in (28), daar β en n *getallen* zijn, het 1e lid onveranderd. Ook T, en mitsdien $T^{\gamma+(n-1)}$, daar γ eveneens een getal is. Want in de uitdrukking voor γ (zie boven) worden k_1 en k_2 m-maal grooter, maar ook R m-maal grooter. De exponent ${}^{q_0}/_{RT}$ blijft om de zelfde reden onveranderd. Immers q_0 en R worden beide m-maal grooter. Verder is $\frac{p+{}^a/_{v^2}}{RT}\Delta b$ volgens de toestands-vergelijking ook $=\frac{1+(n-1)\beta}{v-b}\Delta b$ en blijft dus wederom onveranderd, daar Δb en $v-b$ beide m-maal grooter worden. Eindelijk

verandert ook in den noemer $p + {}^{a}/_{v^2}$ niet, aangezien a en v^2 beide m^2-maal grooter worden en p natuurlijk onveranderd blijft. Hieruit volgt dus dat de konstante c noodzakelijk onafhankelijk moet zijn van de hoeveelheid der beschouwde stof, en derhalve met name de grootheden v of R niet lineair bevatten mag. In hoeverre is dit nu in overeenstemming met hetgeen (e) voor c aangeeft?

Afgescheiden van termen die blijkbaar niet veranderen, wanneer de hoeveelheid stof m-maal zoo groot wordt, blijven er nog over de termen

$$\frac{-(\eta_1)_0 + n(\eta_2)_0}{R} + (n-1) \log R,$$

waarin vooral op het eerste oog de term met $\log R$ vreemd aandoet.

Deze bevreemding wijkt echter bij nadere beschouwing der z.g. *entropie-konstanten* η_0. Immers bij de berekening van de entropie van een volkomen gas kwam men door integratie tusschen de grenzen v_0 en v, T_0 en T (v_0 en T_0 willekeurige aanvangstoestanden) tot de uitdrukking

$$s - s_0 = k \log \frac{T}{T_0} + R \log \frac{v}{v_0},$$

derhalve

$$s = (s_0 - k \log T_0 - R \log v_0) + k \log T + R \log v,$$

en hierin werd voor $s_0 - k \log T_0 - R \log v_0$ geschreven η_0, de entropie-konstante. D.w.z. η_0 is eigenlijk $= \eta'_0 - R \log v_0$, en derhalve

$$\frac{-(\eta_1)_0 + n(\eta_2)_0}{R} + (n-1) \log R = \frac{-(\eta'_1)_0 + n(\eta'_2)_0}{R} -$$
$$- (n-1) R \log v_0 + (n-1) \log R,$$

waarin thans in de breuk van het tweede lid zoowel de teller $-(\eta'_1)_0 + n(\eta'_2)_0$ als de noemer R m-maal grooter worden, zoodat we mogen schrijven:

$$\log c = \log c_0 + (n-1) \log \frac{R}{v_0},$$

waarmede de schijnbare tegenstrijdigheid volkomen is opgelost. Door R en v_0 blijft nu inderdaad de grootheid c onveranderd, wanneer de hoeveelheid stof vergroot of verkleind wordt.

32. Gaan wij nu in de tweede plaats na, wat er wordt van de formule voor den coëxistentiedruk vloeibaar-vast, zooals wij die in V (Verslag van 6 October 1910), p. 405—409 hebben afgeleid. Hierbij zullen we onderstellen, dat zoowel in de vloeibare phase als in de vaste phase alleen n-voudige moleculen aanwezig zijn — in de vloeibare phase slechts tot een gering bedrag, in de vaste phase

tot een zeer groot bedrag, zooals we vroeger hebben gezien; alleen in de nabijheid van kritische punten zullen de samenstellingen tot elkaar naderen.

De evenwichtsvoorwaarde, nl. (zie ook IV, p. 97—99; Verslag van 13 Juli 1910)

$$(\mu_1)_{vl} = (\mu_1)_{vast}, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (a)$$

d.w.z. de gelijkheid der moleculaire potentialen der samengestelde moleculen [door $\mu_1 = n\mu_2$ in beide phasen is dan van zelf $(\mu_2)_{vl} = (\mu_2)_{vast}$], gaat door het tegen elkaar wegvallen der temperatuurfuncties C_1 in beide leden over in

$$\left(\frac{\partial \Omega'}{\partial n_1} - RT \log c_1\right)_{vl} = (id)_{vast} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (b)$$

Uit de in § 30 afgeleide uitdrukking voor Ω', nl.

$$\Omega' = \Sigma n_1 \,.\, RT \log \frac{v-b}{\Sigma n_1} + \frac{a}{v} - pv,$$

volgt:

$$\frac{\partial \Omega'}{\partial n_1} = RT \log \frac{v-b}{\Sigma n_1} - RT - \frac{\Sigma n_1 \,.\, RT}{v-b}\, b_1 + \frac{2a_1}{v},$$

daar de termen met $\frac{\partial v}{\partial n_1}$ tengevolge der toestandsvergelijking verdwijnen, terwijl $\frac{\partial b}{\partial n_1} = b_1$ en $\frac{\partial a}{\partial n_1} = 2a_1$ is. Immers uit $a = n_1^2 a_1 + 2n_1 n_2 a_{12} + n_2^2 a_2$ volgt:

$$\frac{\partial a}{\partial n_1} = 2n_1 a_1 + 2n_2 a_{12} = 2\left((1-\beta) + \frac{n\beta}{n}\right) a_1 = 2a_1,$$

aangezien $a_{12} = \frac{a_1}{n}$ is. Wij verkrijgen dus:

$$\frac{\partial \Omega'}{\partial n_1} = RT \log \frac{RT}{p + a/v^2} - RT - b_1 (p + a/v^2) + \frac{2a}{v},$$

voor a_1 weer schrijvende a (zie § 30). De betrekking (b) gaat daardoor na deeling door RT over in

$$\log \frac{p + a/v^2}{p + a/v'^2} + \frac{b_1}{RT}\left(\frac{a}{v^2} - \frac{a}{v'^2}\right) - \frac{2a}{RT}\left(\frac{1}{v} - \frac{1}{v'}\right) + \log\left[\frac{1-\beta}{1+(n-1)\beta} \cdot \frac{1+(n-1)\beta'}{1-\beta'}\right] = 0,$$

wanneer de vaste phase door geaccentueerde grootheden wordt aangeduid. Wij verkrijgen dus ten slotte:

$$\log\left[\frac{p + a/v^2}{p + a/v'^2} \frac{1-\beta}{1+(n-1)\beta} \frac{1+(n-1)\beta'}{1-\beta'}\right] = \frac{a}{RT}\left[2\left(\frac{1}{v} - \frac{1}{v'}\right) - b_1\left(\frac{1}{v^2} - \frac{1}{v'^2}\right)\right], \quad . \quad (29)$$

geheel overeenkomstig (19) in V, p. 406. Alleen is $1 + \beta$ vervangen door $1 + (n-1)\beta$. Daar β meest dicht bij 1, β' daarentegen meest

dicht bij 0 is gelegen, zullen wij (29) wederom door middel van (28) transformeeren. Uit (28) volgt nl.:

$$\log(1-\beta) = \log\left[(p+{}^a/_{v^2})^{n-1}\frac{\beta^n}{(1+(n-1)\beta)^{n-1}}\right] - \log\theta + \frac{p+{}^a/_{v^2}}{RT}\Delta b,$$

wanneer de temperatuurfunctie $cT^{\gamma+(n-1)}e^{-\frac{q_0}{RT}}$ door θ wordt aangeduid. Derhalve wordt ook:

$$\log(p+{}^a/_{v^2})\frac{1-\beta}{1+(n-1)\beta} =$$

$$= n\log\left[(p+{}^a/_{v^2})\frac{\beta}{1+(n-1)\beta}\right] - \log\theta + \frac{p+{}^a/_{v^2}}{RT}\Delta b, \quad . \quad . \quad . \quad (c)$$

en gaat (29) over in

$$n\log\left[\frac{p+{}^a/_{v^2}}{p+{}^a/_{v'^2}}\frac{\beta}{1+(n-1)\beta}\frac{1+(n-1)\beta'}{\beta'}\right] =$$

$$= \frac{a}{RT}\left[2\left(\frac{1}{v}-\frac{1}{v'}\right) - b_1\left(\frac{1}{v^2}-\frac{1}{v'^2}\right) - \Delta b\left(\frac{1}{v^2}-\frac{1}{v'^2}\right)\right],$$

daar $\log\theta$ in beide phasen dezelfde waarde heeft, en dus wegvalt. Nu is $b_1 + \Delta b = nb_2$, derhalve ook

$$n\log\left[\frac{p+{}^a/_{v^2}}{p+{}^a/_{v'^2}}\frac{\beta}{1+(n-1)\beta}\frac{1+(n-1)\beta'}{\beta'}\right] =$$

$$= \frac{a}{RT}\left[2\left(\frac{1}{v}-\frac{1}{v'}\right) - nb_2\left(\frac{1}{v^2}-\frac{1}{v'^2}\right)\right], \quad . \quad . \quad . \quad (29^a)$$

analoog aan (19^a) in *V*, p. 407.

Vervangen wij in (29) alleen voor den *vloeibaren* toestand het 1^e lid van (*c*) door het 2^e lid, dan komt er:

$$\log\left[\frac{(p+{}^a/_{v^2})^n}{p+{}^a/_{v'^2}}\frac{\beta^n}{(1+(n-1)\beta)^n}\frac{1+(n-1)\beta'}{1-\beta'}\frac{1}{cT^{\gamma+(n-1)}}\right] =$$

$$= \frac{a}{RT}\left[2\left(\frac{1}{v}-\frac{1}{v'}\right) - b_1\left(\frac{1}{v^2}-\frac{1}{v'^2}\right)\right] + \frac{(p+{}^a/_{v^2})(-\Delta b)-q_0}{RT}, \quad . \quad (29^b)$$

analoog met (19^b) in V, l.c.

De betrekking (29) kan met voordeel worden gebruikt, wanneer β en β' beiden dicht bij 0 zijn; (29^a) wanneer ze beiden dicht bij 1 zijn; en (29^b), wanneer β in de nabijheid van 1, β' daarentegen niet ver van 0 verwijderd is — zooals in werkelijkheid het meeste zal voorkomen. Mag in dat laatste geval $\beta = 1$, $\beta' = 0$, $v = nb_2$, $v' = b_1$ gesteld worden (op eenigen afstand van een kritisch punt is dit het geval), zoo kan voor $2\left(\frac{1}{v}-\frac{1}{v'}\right) - b_1\left(\frac{1}{v^2}-\frac{1}{v'^2}\right) =$ $=\left(\frac{1}{v}-\frac{1}{v'}\right)\left(2-b_1\left(\frac{1}{v}+\frac{1}{v'}\right)\right)$ geschreven worden $-\frac{1}{b_1}\left(\frac{-\Delta b}{nb_2}\right)^2$.

Hierbij op $-\frac{\Delta b}{v^2} = -\frac{\Delta b}{(nb_2)^2}$, zoo wordt de som (zie ook p. 408 l.c.) $\frac{-\Delta b}{b_1 \cdot nb_2}$, en gaat ($29^b$) over in

$$log\left[\frac{\left(p+\frac{a}{(nb_2)^2}\right)^n}{p+{}^a/_{b_1{}^2}}\,\frac{1}{n^n c T^{\gamma+(n-1)}}\right] = \frac{a}{RT}\,\frac{-\Delta b}{b_1 \cdot nb_2} + \frac{p(-\Delta b)-q_0}{RT}.$$

Nu is wederom evenals vroeger [zie II, p. 965, formule (10); Verslag van 6 Mei 1909]:

$$p_0 = \frac{q_0}{-\Delta b} - \frac{a}{\cdot vv'} = \frac{q_0}{-\Delta b} - \frac{a}{b_1 \cdot nb_2},$$

wanneer nl. de coëxistentiekromme vast-vloeibaar *teruglooPend* is (bij Δb negatief), zoodat een coëxistentiedruk p_0 bij $T=0$ mogelijk wordt. Het tweede lid der voorgaande vergelijking wordt daardoor $= \frac{-\Delta b}{RT}(p-p_0)$, en wij verkrijgen:

$$p-p_0 = \frac{RT}{-\Delta b}\left[log\left(\frac{\left(p+\frac{a}{(nb_2)^2}\right)^n}{p+{}^a/_{b_1{}^2}}\,\frac{1}{n^n c}\right) - (\gamma+(n-1))\,log\,T\right], \quad . \quad (30)$$

geheel analoog met (20), maar $\left(p+\frac{a}{(2b_2)^2}\right)^2$ vervangen door $\left(p+\frac{a}{(nb_2)^2}\right)^n$, 2^2 door n^n, en $\gamma+1$ door $\gamma+(n-1)$.

Stellende wederom:

$$log\left[\frac{\left(p+\frac{a}{(nb_2)^2}\right)^n}{p+{}^a/_{b_1{}^2}}\,\frac{1}{n^n c}\right] = C,$$

waarin op eenigen afstand van een kritisch punt C bij benadering als konstant (d. w. z. onafhankelijk van p) kan worden beschouwd (p. 408 l.c.), zoo gaat (30) over in

$$p-p_0 = \frac{RT}{-\Delta b}\left[C - (\gamma+(n-1))\,log\,T\right], \quad . \quad . \quad . \quad (31)$$

analoog met (21) op p. 409 l.c. Evenals vroeger kan hieruit, door $p=0$ te stellen, T_0 gevonden worden, d. w. z. de temperatuur van het tripelpunt. (Zie ook p. 411 l.c.).

33. Herhalen wij nu ook nog de berekening op p. 412, nl. die van ${}^{T_0}/_{T_c}$, welke verhouding van groot belang is voor de theorie van den vasten toestand. Stellen wij nl. in (29^a):

$$\beta = 1, \quad \beta' = 0, \quad p = 0, \quad v = nb_2, \quad v' = b_1,$$

dan komt er:

$$n \log \left(\frac{b_1^2}{n^2 b_2^2} \frac{1}{n\beta'}\right) = \frac{a}{RT_0}\left(\frac{1}{nb_2} - \frac{1}{b_1}\right)\left[2 - nb_2\left(\frac{1}{nb_2} + \frac{1}{b_1}\right)\right] =$$

$$= \frac{a}{RT_0} \frac{-\Delta b}{b_1 \, . \, nb_2}\left(1 - \frac{nb_2}{b_1}\right) = \frac{a}{RT_0} \frac{(-\Delta b)^2}{b_1^2 \, . \, nb_2},$$

waaruit

$$RT_0 = \frac{a}{nb_2}\left(\frac{\Delta b}{b_1}\right)^2 : \; n \log \left(\frac{b_1^2}{n^2 b_2^2} \frac{1}{n\beta'}\right) \; . \; . \; . \; . \quad (32)$$

Deze uitdrukking geldt natuurlijk ook voor Δb positief, zoodra slechts een tripelpunt aanwezig is, en dit ver genoeg van eenig kritisch punt ligt om de zooeven genoemde onderstellingen te wettigen. De uit (31) berekenbare waarde van T_0 geldt slechts voor het geval Δb negatief, want alleen dan is er bij $T = 0$ een coëxistentiedruk p_0. Bovendien kan uit (31) T_0 niet expliciet worden opgelost. Daarentegen komt in (32) de grootheid β' voor, waarvan wij alleen weten dat zij dicht bij 0 zal zijn. Maar zooals we zullen zien, kunnen desniettegenstaande eenige gevolgtrekkingen aangaande T_0 of liever aangaande de verhouding T_0/T_c worden afgeleid.

Onderstellen wij dat bij de kritische temperatuur (damp-vloeibaar) de moleculen voor het grootste deel enkelvoudig zijn geworden, zoo kan T_c berekend worden uit

$$RT_c = \frac{8}{27} \frac{a_2}{b_2} = \frac{8}{27} \frac{a_1 : n^2}{b_2} = \frac{8}{27n} \frac{a}{nb_2} . \text{[1]}$$

Voor $\frac{a}{nb_2}$ kan derhalve worden geschreven $\frac{27n}{8} RT_c$, waardoor (32) overgaat in

$$\frac{T_0}{T_c} = \frac{27}{8}\left(\frac{\Delta b}{b_1}\right)^2 : \; \log \left(\frac{b_1^2}{n^2 b_2^2} \cdot \frac{1}{n\beta'}\right) \; . \; . \; . \; . \quad (32^a)$$

De formule (32^a) wijkt daarin af van (27^a) op p. 412 l. c., dat afgezien van de vervanging van $(2b_2)^2$ door $(nb_2)^2$, de noemer $2\beta'$ thans is overgegaan in $n\beta'$. Dit is zeer essentieel, en brengt de waarde van T_0/T_c in de nabijheid van de experimenteele waarde $^1/_2$, zonder dat daarvoor een zoo groote waarde van Δb wordt vereischt. Wij zagen in V, p. 412, dat bij $\frac{\Delta b}{b_1} = -{}^1/_2$, β' nog $= 0{,}37$ zou moeten wezen, om bij $n = 2$ de verhouding T_0/T_c op $^1/_2$ te brengen. Eerst bij nog grootere waarden van Δb zou β' iets geringer kunnen uitvallen. Dit nu is thans niet meer het geval.

---

[1]) Ook uit $(1 + (n-1)\beta) RT_c = \frac{8}{27} \frac{a}{b}$, dat met $\beta = 1$ overgaat in $nRT_c = \frac{8}{27} \frac{a_1}{nb_2}$. ($a$ is nl. onafhankelijk van β en voor een n-voudige moleculaire hoeveelheid $= a_1$).

Stelt men nl. $T_0/T_r = 1/2$, zoo wordt (32^a), wanneer daarin nb_2 door $b_1 + \Delta b$ wordt vervangen:

$$\frac{1}{2} = \frac{27}{8}\left(\frac{\Delta b}{b_1}\right)^2 : log\left(\frac{1}{\left(1+\frac{\Delta b}{b_1}\right)^2}\frac{1}{n\beta'}\right).$$

Wij verkrijgen dus:

$$log\left(\frac{1}{(1+x)^2}\frac{1}{n\beta'}\right) = \frac{27}{4}x^2,$$

wanneer voor de verhouding $\Delta b : b_1$ wordt geschreven x. Hieruit berekenen wij dan voor $x = -0{,}5$, $-0{,}3$ en $-0{,}1$ de volgende waarden van $n\beta'$.

$x = -0{,}5$	$log\,\frac{4}{n\beta'} = \frac{27}{16}$	$; log^{10} = 0{,}733$	$n\beta' = 0{,}74$
$x = -0{,}3$	$log\,\frac{1}{0{,}49n\beta'} = \frac{243}{400}$	$; log^{10} = 0{,}264$	$n\beta' = 1{,}11$
$x = -0{,}1$	$log\,\frac{1}{0{,}81n\beta'} = \frac{27}{4\ 0}$	$; log^{10} = 0{,}0293$	$n\beta' = 1{,}15$
$(x = 0)$	$log\,\frac{1}{n\beta'} = 0$	$; log^{10} = 0$	$(n\beta' = 1)$

Zal dus β' niet grooter zijn dan bv. 0,07 (zie p. 413 l. c.), zoo moet n bij $x = -0{,}5$ minstens $= 11$ zijn; bij $x = -0{,}3$ minstens $= 16$; bij $x = -0{,}1$ minstens $= 17$; terwijl dit aantal naarmate x tot 0 nadert, tot ongeveer 14 zal naderen. Nu vond VAN DER WAALS in zijn 1ste stuk over de Schijnassociatie in vloeistoffen (Verslag van 9 Juni 1910, p. 100) reeds $n > 6$; het is dus niets bijzonders dat wij (bij negatieve waarden van Δb, dus bij terugloopende smeltlijnen) $n > 10$ vinden, te meer daar wij niet alleen den vloeibaren toestand, maar meer speciaal den *vasten* toestand binnen den kring onzer beschouwingen hebben getrokken.

Bovenstaande berekening herhalende voor *positieve* waarden van Δb, vinden wij voor $x = 0{,}5$, $0{,}3$ en $0{,}1$ achtereenvolgens:

$x = 0{,}5$	$log\,\frac{1}{2{.}25n\beta'} = \frac{27}{16}$	$n\beta' = 0{,}082$
$x = 0{,}3$	$log\,\frac{1}{1{,}69n\beta'} = \frac{243}{400}$	$n\beta' = 0{,}322$
$x = 0{,}1$	$log\,\frac{1}{1{,}21n\beta'} = \frac{27}{400}$	$n\beta' = 0{,}770$
$(x = 0)$	$log\,\frac{1}{n\beta'} = 0$	$(n\beta' = 1)$

Hier liggen — en dit vonden wij reeds in VI, p. 683; Verslag van 8 Dec. 1910 — de verhoudingen dus nog gunstiger. Voor $\beta' = 0{,}07$ moet n bij $x = 0{,}5$ minstens $= 2$ zijn; bij $x = 0{,}3$ minstens $= 5$; bij $x = 0{,}1$ minstens $= 11$; wat bij $x = 0$ wederom tot 14 zou naderen.

Onderstelt men nu dat in werkelijkheid $\pm \Delta b$ wel immer $< {}^1/_2$ zal zijn, en neemt men als gemiddelde waarde bv. 0,1 aan, zoo zou daaruit volgens $n = 17$, resp. 11 — laten wij zeggen gemiddeld 14; ook in verband met de onderzoekingen van VAN DER WAALS een zeer plausibele waarde.

34. Aan het bovenstaande zou nog veel toegevoegd kunnen worden. In de werkelijkheid zullen de verhoudingen waarschijnlijk niet zoo eenvoudig zijn als wij die ons in het bovenstaande hebben gedacht; speciaal bij den bewegelijken vloeibaren toestand — waar de meervoudige moleculen niet gefixeerd zijn in hunne ligging als bij den vasten toestand — zullen alle mogelijke combinaties denkbaar zijn: dubbelmoleculen, drievoudige, viervoudige, etc. En dit alles in verhoudingen die van de konstanten der stof, en bovendien van temperatuur en druk zullen afhangen. In den vasten toestand daarentegen zal allicht één soort veelvoudige moleculen overheerschen. Maar daardoor zouden bovenstaande berekeningen eenvoudig iets gecompliceerder worden; de hoofdzaak zal hetzelfde blijven. Van eenige berekening voor een bepaald geval, bv. $n = 10$, heb ik dan ook afgezien. Hoofdzaak is en blijft, dat door de aanname van associatie, zoowel in den vloeibaren als in den vasten toestand, het optreden van dezen laatsten toestand bij niet te geringe waarden van Δb als een noodzakelijke konsekwentie daaruit voortvloeit. De beschouwingen en berekeningen der voorafgaande stukken hebben ons dit geleerd. De isothermen *buigen zich* bij bepaalde hooge drukken *nogmaals om*, en dit herhaalt zich bij lage drukken ten tweeden male, om eerst daarna voor goed tot $p = \infty$ te stijgen. En we hebben, zoowel in het geval Δb negatief, als in dat waar Δb positief is, *kritische punten* zien optreden. (Zie speciaal V en VI, waarop ik thans niet verder terugkom).

De geheele theorie van den vasten toestand berust dus op *twee* onderstellingen: die der *associatie* en die der *volumeverandering* (Δb) bij de associatie. De eerste onderstelling wordt thans algemeen aangenomen, al spreekt VAN DER WAALS nog altijd van „Schijn"associatie. Toch past hij reeds in zijn 1ste stuk daarop de thermodynamische evenwichtsvoorwaarden toe (p. 92—94 l. c.), welke eigenlijk slechts voor „echte" associatie gelden. Het is mij dan ook nimmer recht duidelijk geworden waarom hier van Schijnassociatie wordt gesproken

— of het moest zijn dat Schijnassociatie speciaal intreedt onder den uitsluitenden invloed der moleculaire krachten, en dat in de uitdrukking voor de Energieverandering

$$\Delta E = \beta (q_0 + \gamma RT) + \left(p + \frac{a}{v^2}\right) \Delta V$$

de grootheid $q_0 = 0$ is. Maar dat is dan toch slechts een zeer bijzonder geval, hetwelk waarschijnlijk in de werkelijkheid slechts bij benadering wordt bereikt. In elk geval kan dan toch γ niet $= 0$ zijn, en al is dus de „inwendige" energieverandering bij het absolute nulpunt $= 0$, dan toch wederom niet (door den term γRT) bij de gewone temperaturen.

En waar bij water, azijnzuur etc. (ook in den damp) echte associatie wordt aangenomen, zoo is het m. i. toch consequent in *alle* gevallen deze „werkelijke" associatie aan te nemen — langs lijnen van geleidelijkheid.

Of men de kwestie kinetisch dan wel thermodynamisch beschouwt, men komt m. i. altijd tot het zelfde resultaat. Kon men op een bepaald tijdstip in den wirwar der moleculaire bewegingen den toestand fixeeren — men zou altijd een zeker aantal groepen zien, waar twee moleculen in elkaars onmiddellijke nabijheid zijn (en daarin eenigen, zij het ook korten tijd verblijven); waar drie, vier en meer moleculen toevallig bij elkaar zijn, etc., etc.[1]). Evenzoo denkt men zich ook thermodynamisch de werkelijke associatie. Het beginsel van het „bewegelijk evenwicht" brengt mede, dat van de gevormde dubbelmoleculen in een zekeren tijd weer een zeker aantal ontleed wordt in enkelvoudige moleculen, enz. En op den aldus ingetreden „evenwichts"toestand past men de bekende thermodynamische principes toe.

Associatie dus; maar daarenboven ook voluumverandering *bij* de associatie. Want nogmaals: zonder aan Δb eenige waarde toe te kennen, komt men *niet* tot den *vasten* toestand. De in V en VI ontwikkelde theorie heeft dit m.i. overtuigend aangetoond.

En nu is het wel merkwaardig, dat VAN DER WAALS in zijn theorie der Schijnassociatie wèl contractie in de waarde van a aanneemt — welke in onze theorie konstant wordt ondersteld (zie boven) — maar geen verandering in de waarde van b.[2]). Gaarne neem ik aan, dat

---

[1]) In verband hiermede kan men b.v. de theorie der „Schwarmbildung" van v. SCHMOLUCHOWSKI noemen.

[2]) Zie Versl. 9 Juni 1910, p. 90—91 (wat b betreft p. 91—92 boven); ook 9 Nov. 1910, p. 549. Wat de waarde van b betreft, zoo erkent VAN DER WAALS dat Δb niet $= 0$ zal zijn, en maakt zelfs de onderstelling dat Δb wel bijna altijd positief zal wezen. (Maar waar blijven dan de naar links loopende smeltlijnen?) Intusschen wordt door hem voorloopig $\left(\frac{db}{dx}\right)_v = 0$ ondersteld.

VAN DER WAALS voor die contractie in de waarde van a een goede reden zal hebben gehad — echter is de zaak mij niet duidelijk geworden. De gronden, door VAN DER WAALS p. 90—91 daarvoor aangevoerd, hebben ons niet kunnen overtuigen, en in elk geval is de onderstelling $k = 1/2$ dan toch willekeurig. Men zou met eenig recht kunnen vragen, hoe groot wel de waarde van n moet zijn, opdat er contractie intreedt bij de moleculaire aantrekking, en waarbeneden die contractie *niet* in rekening behoeft te worden gebracht. (b.v. bij $n = 2$: zie p. 90 l.c. „Het is waar . . .”). In elk geval zal de toekomst leeren òf, en zoo ja inhoeverre, een verandering ook in de waarde van a behoort te worden aangebracht — ook wat den *vasten* toestand betreft. Want er bestaat reden om aan te nemen, dat — door de onbewegelijkheid der molecuulgroepen — de moleculaire attractie in den vasten toestand wellicht anders is dan in den vloeibaren toestand.

35. Ten slotte wil ik hier nog een belangrijke kwestie bespreken, die met het bovenstaande in nauw verband staat, en waarover ook door mij reeds jaren geleden is nagedacht; ik bedoel de afhankelijkheid van de grootheid b van temperatuur en volume.

In een derde opstel spreekt VAN DER WAALS nl. nogmaals uitvoerig over de kritische grootheden, en de veranderingen welke deze ondergaan tengevolge der veranderlijkheid van b met v. De invloed der temperatuur wordt bij dit belangrijke onderzoek buiten beschouwing gelaten. Ook ik heb mij met deze vragen — zij het ook op bescheidener schaal — reeds vroeger beziggehouden, en de kwestie op geheel analoge wijze aangevat. Ik behoef slechts te verwijzen naar een Artikel in de Arch. TEYLER van 1901 [1]), waar ik de geheel algemeene formule voor v in functie van b_c, $\left(\frac{db}{dv}\right)_c = b'_c$ en $\left(\frac{d^2b}{dv^2}\right)_c = b''_c$ afleidde p. 2 bovenaan), alsmede die voor p_c, RT_c en $\mu = \frac{p_c v_c}{RT_c}$ (p. 7, formules (9), (10) en (11)). Maar vooral naar een stuk in dezelfde Archives van 1905: Quelques remarques sur l'équation d'état, waar ik op p. 47 e.v. analoge beschouwingen gaf als VAN DER WAALS later op p. 87—90 van zijn 1e stuk (9 Juni 1910) over de Schijnassociatie, en uitvoeriger in zijn laatste stuk van 6 April 1911 (p. 1310 e.v.) [2]).

Twee dingen zijn mij in dat laatste stuk bijzonder opgevallen. Vooreerst dat VAN DER WAALS op p. 1313 zijn *theoretische* formule

---

1) Sur l'influence des corrections à la grandeur b etc.

2) De formule (II) op p. 1311 voor v_c komt overeen met de reeds geciteerde op p. 2 van mijn stuk van 1901.

$\log \frac{p_k}{p} = f\left(\frac{T_k}{T} - 1\right)$ te bescheiden een *empirische* formule noemt. Immers die formule kan — wat den *vorm* betreft — zeer eenvoudig uit de toestandsvergelijking, verbonden met het theorema van MAXWELL worden afgeleid. Maar in de tweede plaats, dat v. D. WAALS op grond van beschouwingen over de grootte van $\left(\frac{db}{dv}\right)_c$ en $\left(\frac{d^2b}{dv^2}\right)_c$ op p. 1320–1328 l.c. tot de empirische formule (in de nabijheid van het kritisch punt)

$$\frac{b}{b_g} = 1 - \alpha\left(\frac{b_g}{v}\right)^n \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (a)$$

komt (p. 1327), waarbij dan $n = 4^1/_3$ gevonden wordt.

Nu meen ik op grond van overwegingen — die in nauw verband staan met de theorie der associatie, door mij in verband met den vasten toestand in de zes voorgaande Verhandelingen ontwikkeld — tot de slotsom te moeten komen, dat de afhankelijkheid van de grootheid b van v in de nabijheid van het kritische punt beter wordt voorgesteld door de betrekking

$$\frac{b}{b_g} = 1 - \varphi\left(\frac{b_g}{v-b}\right)^2, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (b)$$

en dit naar aanleiding van de volgende theoretische overwegingen.

Om tot de gedaante der functie $b = f(v,T)$ in de toestandsvergelijking $(p + {}^a/_{v^2})(v - b) = RT$ te geraken, kan men nl. twee verschillende wegen inslaan.

De *eerste*, gewoonlijk gevolgde weg is deze, dat men het vraagstuk zuiver *kinetisch* beschouwt. Volgens de methode van MAXWELL, BOLTZMANN, v. D. WAALS, KORTEWEG, LORENTZ, REINGANUM e.a. vervolgt men dan de lotgevallen van ieder molecuul afzonderlijk, gaat na wat er bij de botsingen geschiedt, etc. etc. Ter bekorting der berekeningen kan men hierbij ook van het theorema van het *Viriaal* (CLAUSIUS) gebruikmaken. Zoodoende komt men door vaak langwijlige berekeningen tot de benaderingsformule

$$b = 4b_g\left(1 - \frac{17}{32}\frac{b_g}{v} + \text{etc.}\right),$$

waarbij de coëfficient $^{17}/_{32}$ later is gebleken $= {}^3/_8$ te zijn. De berekening der volgende coëfficienten wordt praktisch nagenoeg ondoenlijk. Hierbij zijn dan moleculaire krachten nog geheel buiten beschouwing gelaten. Wilde men die mede in de beschouwingen opnemen, dan worden de berekeningen nog veel gecompliceerder en verschijnt ook de temperatuur als beïnvloedende factor. (REINGANUM).

Bovenstaande formule geeft alzoo de „schijnbare" verandering van b aan, wanneer het volume afneemt. Van een „ware" verkleining,

door v. d. Waals indertijd uitvoerig beschouwd, zien wij thans af.

Maar er is nog een *tweede* methode, welke m. i. sneller en nauwkeuriger tot het doel voert, nl. de *thermodynamische* methode. Wat bij de eerste methode nauwelijks in beschouwing kan worden gebracht: aantrekking, langeren tijd bij elkaar blijven der moleculen, vorming van z.g. molecuulzwermen, etc., wordt hier implicite *direct* in rekening gebracht.

De thermodynamische (of statistische) methode resumeert eenvoudig in het kort, wat de kinetische methode eerst langs een zeer grooten omweg zou kunnen bereiken. De thermodynamische beschouwing bemoeit zich niet met de lotgevallen van ieder molecuul afzonderlijk, maar gaat alleen den waarschijnlijksten *eindtoestand* van het systeem na. En de in de kinetische theorie beschouwde botsingen en tijdelijke molecuulopeenhoopingen zijn — thermodynamisch beschouwd — niet anders dan de dubbele, drievoudige, viervoudige, etc. moleculen, waarvan de wisselende hoeveelheden slechts functies van v en T zijn.

Het is deze methode, welke ik reeds meer dan 10 jaar geleden voor de oplossing van het vraagstuk wilde toepassen en meermalen mondeling heb besproken, maar waarvan ik ben teruggehouden doordat toen de oplossing in geheel andere — m. i. onvruchtbare — richting werd gezocht. Ik mag thans gerust de kwalificatie „onvruchtbaar" gebruiken, wijl ik zelf daarover eenigszins kan oordeelen.

Eén onderscheid bestaat er echter tusschen beide methoden. De kinetische methode geeft enkele *quantitatieve* uitkomsten, welke de thermodynamische methode nooit zou kunnen geven. Bijv. dat bij $v = \infty$ het volume v moet worden verminderd met *vier*-maal het moleculairvolume, ten einde de juiste waarde te vinden voor den *druk*. Want dat is een kwestie die in verband staat met de botsing van als *volkomen veerkrachtige bollen* beschouwde moleculen.

Maar de *correcties* die later zijn aangebracht voor de gedeeltelijke bedekking van twee, drie en meer „afstandssferen", kunnen m.i. ook thermodynamisch worden verkregen, door na te gaan hoeveel dubbele, drievoudige, enz. moleculen er tijdelijk gevormd worden. Men komt dan wel niet tot de quantitatieve waarde der coëfficienten α, β, etc. van vroeger, maar toch met daarmede overeenstemmende grootheden. Terwijl nl. die coëfficienten α, β, enz. werden berekend uit de beschouwing van afgesneden segmenten van zuiver geometrische *bollen*, worden thans de grootheden $\Delta_1 b$, $\Delta_2 b$, etc. in de berekening opgenomen, d. w. z. de verandering van het moleculair-volume tengevolge der vorming der dubbele, drievoudige, enz. moleculen. Deze laatste grootheden blijven zuiver empirisch, en kunnen kinetisch worden opgevat als de schijnbare verandering van $4b$ bij *enkelvoudige* mole-

culen, wanneer er twee, drie, enz. in elkaars nabijheid komen — d. w. z. wat hunne uitwerking op den *druk* betreft, door de „*effectieve*" vermindering van het beschikbare volume. Ik weet niet of ik mij hier duidelijk genoeg heb uitgedrukt, maar de opmerkzame lezer zal voorzeker de analogie der beide methoden gevoelen.

Evenwel heeft de thermodynamische methode dit voor, dat nu ook zeer gemakkelijk de invloed der onderlinge aantrekking der moleculen, der energie-verandering bij de vorming van meervoudige molecuulgroepen etc. in rekening kan worden gebracht.

Wij willen ons hier niet bezighouden met de nauwkeurige oplossing van dit belangrijke probleem, waarbij zich eveneens vrij groote moeilijkheden voordoen, maar alleen een *benaderings*-uitdrukking aangeven, die in de nabijheid van het kritische punt kan worden gebruikt.

36. Denken wij ons in plaats van n_1 enkelvoudige moleculen, n_2 dubbele, n_3 driedubbele, n_4 vierdubbele, etc., alle moleculen *gemiddeld* n-voudig. Dan geldt volgens (28) van § 30, wanneer wij daarin $p + a/v^2$ door $\frac{(1+(n-1)\beta)RT}{v-b}$ vervangen:

$$\frac{\beta^n}{(1-\beta)(1+(n-1)\beta)^{n-1}} = \frac{cT^{\gamma+(n-1)}\, e^{-\frac{q_0}{RT}}\, e^{-\frac{1+(n-1)\beta}{v-b}\Delta b}}{(1+(n-1)\beta)^{n-1}(RT)^{n-1}}(v-b)^{n-1},$$

zoodat wij verkrijgen ($c' = c : R^{n-1}$)

$$\frac{\beta^n}{1-\beta} = c'T^{\gamma}(v-b)^{n-1}\, e^{-\frac{q_0}{RT}}\, e^{-\frac{1+(n-1)\beta}{v-b}\Delta b}.$$

Stellen wij nu in de nabijheid van het kritische punt β dicht bij 1, d. w. z. de veelvoudige moleculen bijna alle in enkelvoudige gedissocieerd, en nemen wij verder $q_0 = 0$ aan (zie § 34), dan wordt benaderd:

$$\frac{1}{1-\beta} = c'T^{\gamma}(v-b)^{n-1}\, e^{-\frac{n\Delta b}{v-b}}.$$

Hierin kan (bij het kritisch punt) de associatiefactor n onafhankelijk van v en T ondersteld worden; in het algemeen is dit natuurlijk niet het geval, daar er bij hooge temperatuur en groot volume *gemiddeld* een geringer aantal (n) moleculen tot een samengesteld molecuul zullen geassocieerd zijn dan bij lagere temperatuur en kleiner volume.

Stellen wij de temperatuurfunctie $(c'T^{\gamma})^{-1}$ door α' voor [1]), dan wordt dus:

$$1-\beta=\alpha'\frac{e^{-\frac{n\Delta b}{v-b}}}{(v-b)^{n-1}}.$$

Voor $b=b_1+\beta\Delta b$ — of daar $\Delta b=-b_1+nb_2$ is, $b=nb_2-(1-\beta)\Delta b$ — vinden wij derhalve:

$$b=nb_2-\alpha'\Delta b\frac{e^{-\frac{n\Delta b}{v-b}}}{(v-b)^{n-1}}.$$

Daar nu $\frac{\Delta b}{v-b}$ bij het kritisch punt ongeveer $=\frac{\Delta b}{b}$, en dus betrekkelijk gering zal zijn, zoo kunnen wij als verdere benadering $e^{-\frac{n\Delta b}{v-b}}$ onafhankelijk van v stellen, en eenvoudig schrijven:

$$b=nb_2-\alpha\frac{\Delta b}{(v-b)^{n-1}},$$

wanneer $\alpha' e^{-\frac{n\Delta b}{v-b}}$ door α wordt voorgesteld. De schijnbare tegenstrijdigheid in de dimensies van de breuk $\alpha\Delta b:(v-b)^{n-1}$ tegenover die van nb_2 wordt opgeheven, als wij bedenken dat $c'=c:R^{n-1}$ is, en dus α' en α nog den factor R^{n-1} bevatten.

Daar bij $v=\infty$ in elk geval $b=nb_2$ is, zoo kunnen wij voor nb_2 ook schrijven b_g, en wordt dus in de nabijheid der kritische temperatuur benaderd:

$$b=b_g\left[1-\varphi\left(\frac{b_g}{v-b}\right)^{n-1}\right], \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (33)$$

waarin dus $\varphi=\frac{\alpha\Delta b}{b_g^{\,n}}$ is.

Uit (33) volgt nu gemakkelijk bij T_c de benaderde uitdrukking

$$b'=\frac{db}{dv}=(n-1)\,\varphi\left(\frac{b_g}{v-b}\right)^n, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (33^a)$$

wanneer als eerste benadering $\frac{d(v-b)}{dv}=1-b'=1$ wordt gesteld. (b'_c is ongeveer $=0{,}07$).

Eindelijk vinden wij, eveneens bij T_c:

---

[1]) Stellen wij q_0 niet $=0$, dan komt bij $c'T^{\gamma}$ nog de factor $e^{-\frac{q_0}{RT}}$.

$$-v_c b'' = -v_c \frac{d^2 b}{dv^2} = n(n-1)\,\varphi \frac{v_c}{b_g}\left(\frac{b_g}{v-b}\right)^{n+1} \quad . \quad . \quad . \quad (33^b)$$

Voor de verhouding $\frac{-v_c b_c''}{b_c'}$ wordt dus gevonden:

$$\frac{-v_c b_c''}{b_c'} = n \frac{v_c}{v_c - b_c} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (33^c)$$

Nu is bij het kritisch punt ongeveer:

$$v_c = 2{,}20\, b_c \quad ; \quad -v_c b_c'' = 0{,}38 \quad ; \quad b_c' = {}^1/_{14} = 0{,}07$$

zoodat wij verkrijgen:

$$\frac{0{,}38}{0.07} = \frac{2{,}20}{1{,}20} n\,,$$

derhalve

$$5{,}32 = 1{,}83\, n\,,$$

waaruit voor n een waarde gevonden wordt, welke slechts weinig beneden 3 ligt. Neemt men voor $-v_c b_c''$ de waarde 0,39 (VAN DER WAALS geeft zelfs op p. 1326 l.c. de waarde $\frac{f-4}{f} = \frac{2{,}8}{6{,}8} = 0{,}41$ op), dan vindt men nauwkeurig $n = 3$. Het schijnt derhalve, dat in de nabijheid van het kritisch punt het geringe aantal complexe moleculen, alsdan nog aanwezig, gemiddeld associaties van *drievoudige* moleculen zijn.

Men mag derhalve bij T_c benaderd schrijven:

$$\frac{b}{b_g} = 1 - \varphi\left(\frac{b_g}{v-b}\right)^2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (34)$$

Hierbij moet ik het thans laten; de uitvoeriger behandeling van dit interessante vraagstuk, in de §§ 35 en 36 slechts aangeduid, moet ik voor een latere gelegenheid uitstellen.

Clarens, 22 April 1911.

Aardkunde. — De Heer MARTIN doet de volgende mededeeling: *„Enkele beschouwingen over de geologie van Java".*

Naar aanleiding eener geologische studiereis, in het jaar 1910 ondernomen, wensch ik hier eene voorloopige mededeeling te doen, die betrekking heeft op onderzoekingen in de Preanger-Regentschappen en een gedeelte der onderzoekingen in Jogjakarta verricht. De uitkomsten van andere nasporingen in de laatstgenoemde residentie en in Rembang laten zich op 't oogenblik nog niet overzien.

Met het oog op het voorloopig karakter van dit bericht zijn de daarin medegedeelde beschouwingen geenszins in alle bijzonderheden door bewijzen gesteund, maar een meer uitvoerig bericht zal binnen heel korten tijd het licht zien en deze leemte aanvullen.

Op geringen afstand westelijk van Jogjakarta verheft zich aan den rechteroever der Kali Progo een ± 900 M. hoog gebergte met eigenaardige kegelvormige toppen, die reeds uit de verte de aandacht trekken. Dit gebergte eindigt met steilen voet aan de Kali Kamál, een rechter zijrivier van de K. Progo, die verderop den naam van Kajangán draagt. Een steil pad leidt langs deze rivier naar boven en verder naar het dorp Djoenggrangan, dat ongeveer 800 M. hoog aan den voet der zooeven genoemde kegelvormige toppen gelegen is.

Wanneer men dit pad volgt, ontmoet men tot halfweg Djoenggrangan uitsluitend breccïën van augietandesiet en andesiettuf. Soms is het vulkanische materiaal uitstekend gelaagd en over 't algemeen hellen de lagen naar *N* of *NW*; ze worden door andesiet overdekt, die duidelijk plaatvormig ontwikkeld is en waarvan de platen aanvankelijk konkordant liggen met de lagen der breccïën. Het eruptiefgesteente vormt een kleinen kop, die zich iets boven Djoenggrangan verheft en zich tot in de nabijheid van dit dorp uitstrekt.

Op de andesiet liggen kalksteenen, die bijwijze van een muur naar het *O* afvallen en waarvan de toppen of kegel- of pyramidenvormig, soms ook zeer grillig gevormd zijn. Zij stellen het gebergte van Djoenggrangan voor; ook de Goenoeng Kelier bij Bomaas behoort tot dezelfde formatie. De geheele streek is rijk aan schotel- of ketel- tot trechtervormige dalen van zeer verschillende grootte, aan wier bodem het water door een opening in den grond zakt, teneinde hier zijnen weg te vervolgen en eerst aan den steilen buitenmuur van het kalkgebergte weer als beken voor den dag te komen. Aan de oppervlakte ontbreekt het stroomend water; wij hebben dus met eene, ook uit den G. Sewoe bekende, *karstformatie* te doen en de zooeven genoemde dalen zijn *dolienen*.

De streek is echter slechts in geringe mate „verkarstet", want de geheele smalle hoogvlakte, waarop de kalkbergen als het ware opgezet zijn, is haast onafgebroken met een dikken verweringsbodem bedekt en de bergen zelf zijn in hoofdzaak dicht begroeid. Het ontbreekt ook aan eigenlijke „karrenfelder", hoewel hier en daar aan de hellingen een begin van karrenvorming te zien is. Puinkegels en met scherven bedekte velden zijn er evenmin. Dit is gemakkelijk te verklaren doordat de kalk mergelachtig is en bij de verwering een groot over-

schot van niet weggevoerde bestanddeelen opleveren moet; buitendien is de bodem hier voortdurend vochtig in tegenstelling tot de typische karst; boomvarens groeien hier bv. zeer weelderig.

De kalksteen is meestal zóó poreus, dat hij water als een spons opzuigt, hij bevat slechts hier en daar koralen, maar haast altijd kalkwieren en foraminiferen, waaronder *Lepidocyclina*, *Heterostegina* en *Cycloclypeus*. (Onder de *Lepidocyclinen* komt een soort voor, die veel op *L. marginata Michelotti* lijkt). Zijne ligging is het best in de Kembang Sokkóh te zien, een stortbeek dicht bij Bomaas, aan den voet van den G. Kelier. Hier ontmoet men een diep verweerd eruptiefgesteente, dat vermoedelijk met den andesiet van Djoenggrangan moet worden samengevat. Daarop ligt eerst een vette, aan versteeningen (schelpen en foraminiferen) rijke klei, alsdan een mergel met vele koralen en eindelijk de kalksteen, die ook den hoogen, grijzen muur van den G. Kelier vormt. In vergelijking met den kalksteen hebben de klei en mergel slechts eene zeer geringe dikte, en deze lagen stellen geenszins een bijzondere etage voor; want aan de G. Spolóng, niet ver van Djoenggrangan, liggen dezelfde mergels met koralen lensvorming in den kalksteen opgesloten en aan de Kali Kemedjíng vindt men mergels in een hooger niveau dan de kalksteenen. Faunistisch is buitendien nergens een vaste grens aan te wijzen; de ouderdom der lagen is vermoedelijk mioceen.

Evenals in Jogjakarta liggen ook in de Preanger-Regentschappen vulkanische produkten onder de mioceene gesteenten met versteeningen, welke laatste daar reeds door JUNGHUHN werden verzameld. Bij Liotjitjangkang, in het zuidwesten van Bandoeng en Tjililin, komt een diep verweerd eruptiefgesteente aan den dag, in de onmiddellijke nabijheid ervan een breccië van augietandesiet, niet ver van het dorp tuf van puimsteen. Deze zet zich voort tot aan Tjelák en neemt verderop van deze plaats samen met vulkanische breccië het belangrijkste aandeel aan den opbouw van het gebergte. De breccië en tuf komen ook in de bedding van de Tji Lanang en zijn nevenrivieren aan den dag; de Tji Lanang zelf is voor een gedeelte in puimsteentuf ingesneden, evenzoo een kleine rechter nevenrivier, die den naam van Tji Bining draagt. Versteeningen zijn in geen dezer gesteenten, die door VERBEEK en FENNEMA in hoofdzaak tot de etage m_1 worden gerekend, te vinden; zij stellen in deze streek de oudste gebergteformatie voor en worden door mij als produkten van een tertiaire vulkaan beschouwd.

De voet van dit oude vulkanische gebergte is door jongmioceene afzettingen van klei en kalkmergel bedekt, beide zeer rijk aan ver-

steeningen, en de ligging is vooral aan de Tji Bining duidelijk. In het stroomgebied van de Tji Lanang werden niet minder dan 119 soorten van gastropoden,[1]) de meeste in tal van exemplaren, verkregen, en hoewel hier vroeger door JUNGHUHN, v. HOCHSTETTER en VERBEEK verzameld is, bevatten de medegebrachte versteeningen uit deze streek toch nog 41 species der genoemde diergroep, die tot nu toe op Java onbekend waren en nog niet gedetermineerd zijn. Van de overige 78 soorten zijn 21 ook in de hedendaagsche fauna vertegenwoordigd, dus 27 %.

De fauna dezer sedimenten toont aan, dat ze aan het strand zijn gevormd; gedeeltelijk is ook een fijn zand van schelpen er bijgemengd, wat op een brandingszone wijst. Buitendien komt veelvuldig fossiel hars voor, dat uit den met woud bedekten bodem der hellingen naar zee is gespoeld en nu gedeeltelijk door boorschelpen aangeboord. Iets verder noordoostelijk van het genoemde mioceene strand woekerden bij Liotjitjangkang koralen, die op het massale gesteente aldaar gunstige levensvoorwaarden vonden; want het onderzoek der versteeningen uit de kalkbank van Liotjitjangkang heeft getoond, dat die gelijktijdig met de klei- en mergelgesteenten van de Tji Lanang is ontstaan.

Sedimenten, die petrographisch geheel met de laatstgenoemde overeenkomen, treft men ook in de nabijheid van Njalindoeng, zuidelijk van Soekaboemi, aan; zelfs komt in beide streken in verband met de kleilagen een door gelijke kenmerken opvallende laag van koralen voor. Maar voor de rest toont de fauna van Njalindoeng een vrij groot verschil van diegene, die in de Tji Lanang-lagen voorkomt; want van de zooeven genoemde 119 soorten zijn slechts 44 ook bij Njalindoeng gevonden, dus 37%, niettegenstaande in deze streek eveneens 121 verschillende species van gastropoden door ons werden verzameld. Wanneer men de reeds vroeger van Njalindoeng beschreven gastropoden erbij rekent, verkrijgt men voor deze sedimenten 134 soorten, waarvan tot nu toe slechts 79 konden gedetermineerd worden, en hieronder bevinden zich 17, die heden nog leven, dus 21,5 %.

Het verschil in het percentgehalte van nog levende vormen in de Njalindoeng- (21,5) en in de Tji Lanang-lagen (27) is niet bijzonder groot; maar aangezien nog zoo vele soorten (niet enkel gastropoden, maar buitendien haast alle andere invertebraten) ongedetermineerd zijn gebleven, zullen deze getallen later wel nog eenige

---

[1]) De andere diergroepen zijn nog niet onderzocht. De determinatie der gastropoden is geschied door Mevr. H. MARTIN-ICKE.

wijziging ondergaan. Aan den anderen kant staat de betrekkelijk geringe overeenkomst van de species beider streken vast, en dit laat zich niet door een facies-verschil aan te nemen verklaren. Want de faunen van beide streken hebben onder dezelfde levensomstandigheden verkeerd en de facies-verschillen, die aan den éénen kant bij de lagen van Njalindoeng onderling, aan den anderen kant bij die van de Tji Lanang onderling door het onderzoeken van tal van vindplaatsen konden worden vastgesteld, zijn lang niet zoo groot. Het schijnt dus, dat de lagen van Njalindoeng iets ouder zijn dan die uit het stroomgebied van de Tji Lanang niettegenstaande de petrographische overeenkomst. Deze is gemakkelijk daardoor te verklaren, dat het materiaal voor de vorming der sedimenten door dezelfde gebergteformatie werd geleverd en onder gelijke omstandigheden in de mioceene zee afgezet.

Ook de rifkalken ontbreken niet in de nabijheid van Njalindoeng; ze bevatten plaatselijk *Lepidocyclina* en zijn waarschijnlijk met de aan schelpen rijke kleilagen dezer streek aequivalent.

Vermoedelijk hing het noorderstrand van Tjelák samen met dat van Njalindoeng, maar hier was ook een zuiderstrand in de onmiddellijke nabijheid. Vormingen van mioceenen tijd zijn namelijk aan weerskanten van den rug aanwezig, die thans de waterscheiding vormt tusschen de Tji Beber en de Tji Talahab, de eerste een nevenrivier van de Tji Boeni, de tweede van de Tji Mandiri. Zoowel in de Tji Beber als in de Tji Talahab zijn echter gelijkwaardige afzettingen voorhanden, die onmiddellijk aan de kust ontstonden en door een andere formatie (diep verweerde breccïën) van elkaar zijn gescheiden. Het materiaal der waterscheiding werd dus reeds toen in dezelfde richting afgevoerd als in hedendaagschen tijd.

Verder noordelijk vormden zich in de mioceene zee uitgestrekte rifkalken met *Lepidocyclina*, *Heterostegina*, *Alveolina*, *Lithothamnion* enz., die thans een hoogterug aan de grens van Radjamandala voorstellen en die eveneens in de nabijheid der brandingszone zijn ontstaan. Voorshands kan men nog niet overzien, in welke verhouding deze kalksteenen staan tot de lagen met *Lepidocyclina*, die uit de nabijheid van Njalindoeng zijn vermeld.

De geheele rug van Radjamandala is zeer sterk gestoord, en men moet aannemen, dat over de geheele lengte een breukrand er langs loopt; deze is geenszins beperkt tot de streek in het zuidwesten van de Tji Taroem. Ook de fossielrijke lagen van Njalindoeng en Tjelák hebben belangrijke stoornissen ondervonden.

Wiskunde. — De Heer KORTEWEG biedt eene mededeeling aan van den Heer L. E. J. BROUWER: "*Over één-éénduidige, continue transformaties van oppervlakken in zichzelf*" (vierde mededeeling [1]).

(Mede aangeboden door den Heer P. H. SCHOUTE).

We houden ons in deze mededeeling, evenals in de voorafgaande, bezig met één-éénduidige, continue transformaties met invariante indicatrix van een tweezijdig oppervlak in zichzelf.

Treedt bij zulk een transformatie een invariante enkelvoudige kurvenboog op, dan bevat die minstens één invariant punt; meer dan één invariant punt behoeft hij niet te bevatten.

Zijn echter zijn beide zijden elk voor zich invariant, dan bevat hij minstens twee invariante punten; meer dan twee invariante punten behoeven niet op te treden.

Van de eerste dezer twee onmiddellijk in te ziene stellingen hebben we in § 2 der derde mededeeling aangetoond, dat ze zich laat uitbreiden tot het meest algemeene circulaire continuum (waarvan de enkelvoudige kurvenboog als het meest eenvoudige type kan worden beschouwd); in het volgende zullen we aan de tweede stelling dezelfde uitbreiding geven.

Onder een *volledigen deelomtrek* van een circulair continuum verstaan we een zoodanig segment van den door zijn bereikbare punten bepaalden omtrek, waarvan de afleiding met het gegeven circulaire continuum zelf identiek is.

Als veralgemeening van den enkelvoudigen kurvenboog met twee invariante zijden kunnen we beschouwen een circulair continuum φ', waarvan de omtrek zich door twee Schnitte laat verdeelen in twee volledige deelomtrekken, die elk voor de transformatie invariant zijn.

We beelden φ' tezamen met een zekere omgeving ψ' één-éénduidig en continu af op een deelgebied van een Cartesiaansch vlak, waarbij ze achtereenvolgens in φ en ψ overgaan, en construeeren in dat Cartesiaansche vlak een enkelvoudige gesloten kromme $\varkappa$, wier binnengebied φ bevat, en, evenals zijn beeld en tegenbeeld, tot ψ behoort.

Alle in het volgende te construeeren figuren, en evenzoo hun beelden en tegenbeelden onderstellen we in ψ te liggen.

Volgens de derde mededeeling ligt in φ een voor de transformatie invariant punt I; we willen aannemen, dat dit punt I het eenige invariante punt van φ is.

[1]) Zie deze Verslagen, Dl. XVII, p. 741, Dl. XVIII, p. 106, Dl. XIX, p. 737.

De beide Schnitte, die den omtrek van φ in twee invariante volledige deelomtrekken ρ_1 en ρ_2 verdeelen, stellen we voor door S_1 en S_2.

Een enkelvoudigen kurvenboog, die twee punten van den omtrek van φ verbindt, en overigens φ niet ontmoet, zullen we een *skeletboog* noemen.

We omgeven φ met een fundamentaalreeks van op afstanden $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3 \ldots\ldots \left(\varepsilon_{k+1} < \frac{1}{8}\varepsilon_k\right)$ approximeerende polygonen $\mathfrak{P}_1, \mathfrak{P}_2, \mathfrak{P}_3 \ldots\ldots$ De zijde van het grootste kwadraat, waarvan het binnengebied tusschen $\mathfrak{P}_n$ en φ ligt, stellen we voor door e_n; voor onbepaald aangroeiende n convergeert dan e_n tot nul.

Elk polygoon $\mathfrak{P}_k$ verdeelen we in deelbogen, waarvoor de afstand der eindpunten ligt tusschen $4\varepsilon_k$ en $12\varepsilon_k$, en de afstand van twee willekeurige punten $24\varepsilon_k$ niet overschrijdt, en trekken uit de scheidingspunten dezer deelbogen naar φ elkaar niet snijdende wegen $< 2\varepsilon_k$, die voor $n > k$ elk polygoon $\mathfrak{P}_n$ slechts eenmaal snijden. Twee op elkaar volgende dezer wegen vormen tezamen met den tusschenliggenden boog van $\mathfrak{P}_k$ een skeletboog.

We nemen in de eerste plaats aan, dat de omtrekschnitt S_1 niet door een bereikbaar punt bepaald wordt, en kiezen op een fundamentaalreeks van polygonen $\mathfrak{P}_{\varkappa_1}, \mathfrak{P}_{\varkappa_2}, \ldots\ldots$ een fundamentaalreeks van elkaar niet snijdende, tot een enkel punt P convergeerende skeletbogen $s_{\varkappa_1}, s_{\varkappa_2}, \ldots\ldots$, die alle tusschen hun eindpunten den Schnitt S_1 bevatten. Den tot $s_{\varkappa_p}$ behoorenden deelboog van $\mathfrak{P}_{\varkappa_p}$ stellen we voor door $q_{\varkappa_p}$.

We construeeren vervolgens een in P eindigenden enkelvoudigen kurvenboog b, die van een deelreeks $s_{\tau_1}, s_{\tau_2}, \ldots\ldots$ der $s_{\varkappa_p}$ elke s_{τ_p} eenmaal en slechts eenmaal snijdt in een tot q_{τ_p} behoorend punt P_{τ_p}, en daarbij van den buitenkant van s_{τ_p} naar zijn binnenkant overgaat. Den deelboog $P_{\tau_{p-1}} P_{\tau_p}$ van b stellen we voor door b_{τ_p}, het aan q_{τ_p} voorafgaande, binnen $s_{\tau_{p-1}}$ liggende deel van $\mathfrak{P}_{\tau_p}$ door t_{τ_p}, het op q_{τ_p} volgende, binnen $s_{\tau_{p-1}}$ liggende deel van $\mathfrak{P}_{\tau_p}$ door v_{τ_p}. Het is dan onmogelijk, dat zoowel het rechts van b_{τ_p} liggende deel van t_{τ_p}, als het links van b_{τ_p} liggende deel van v_{τ_p} tot nul convergeert; immers in dat geval zou P een bereikbaar punt zijn.

We kunnen dus uit de reeks der τ_p afzonderen een zoodanige deelreeks $\beta_1, \beta_2, \ldots$ (waaraan in de reeks der τ_p achtereenvolgens de elementen $\gamma_1, \gamma_2 \ldots\ldots$ voorafgaan), en daarbij bepalen een zoodanige grootheid c, dat voor elke β_p op bijvoorbeeld het rechts van b_{β_p}

gelegen deel van t_{β_p} door een zeker punt Q_{β_p} een maximumafstand grooter dan $32\,c$ van P bereikt wordt, terwijl nòch s_{γ_p}, nòch s_{β_p}, nòch b_{β_p} zich verder dan c van P verwijderen, en zoowel ε_{γ_p} als e_{γ_p} kleiner dan c is.

Op v_{β_p} ligt dan een punt R_{β_p}, dat zich met Q_{β_p} door een binnen $\mathfrak{P}_{\beta_p}$ verloopenden weg $\leq e_{\gamma_p} \sqrt{2}$ laat verbinden, terwijl verder Q_{β_p} en R_{β_p} met φ door buiten $\mathfrak{P}_{\beta_p}$ verloopende, en s_{β_p} niet snijdende, dus S_1 tusschen zich bevattende wegen $Q_{\beta_p} H_{\beta_p}$ en $R_{\beta_p} K_{\beta_p}$, kleiner dan $\frac{3}{2} \varepsilon_{\beta_p}$, kunnen worden verbonden. Den op deze wijze geconstrueerden skeletboog $H_{\beta_p} Q_{\beta_p} R_{\beta_p} K_{\beta_p}$, waarvan de grootte met onbepaald aangroeiende p tot nul convergeert, stellen we voor door σ_{β_p}.

We kunnen dus uit de reeks der β_ν afzonderen een zoodanige deelreeks $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \ldots\ldots$, dat σ_{ε_p} *voor onbepaald aangroeiende p convergeert tot een enkel van P verschillend punt V.*

We nemen in de tweede plaats aan, dat de omtrekschnitt S_1 door een bereikbaar punt P bepaald wordt. Zij in dat geval w een naar P voerende weg, en $s_1, s_2, \ldots\ldots$ een fundamentaalreeks van skeletbogen, die S_1 van $\varkappa$ scheiden, en waarvan de grootte tot nul convergeert. Wanneer dan p een zekere waarde heeft overschreden, moeten alle s_p den weg w snijden, en wel in punten, die voor onbepaald aangroeiende p gelijkmatig tot P convergeeren, zoodat s_p *voor onbepaald aangroeiende p uitsluitend tot P convergeert.*

Wanneer derhalve S_1 resp. S_2 niet bepaald wordt door een met I samenvallend bereikbaar punt, kunnen we een skeletboog $U_1 V_1$ resp. $U_2 V_2$ construeeren, die zoo klein is als we willen, S_1 resp. S_2 van $\varkappa$ scheidt, en zijn beeld $U'_1 V'_1$ resp. $U'_2 V'_2$ niet snijdt, zoodat òf het omtreksegment $U_1 V_1$ resp. $U_2 V_2$ een deel is van het omtreksegment $U'_1 V'_1$ resp. $U'_2 V'_2$, òf het omtreksegment $U'_1 V'_1$ resp. $U'_2 V'_2$ een deel van het omtreksegment $U_1 V_1$ resp. $U_2 V_2$.

Verder is het onmogelijk, dat S_1 en S_2 bepaald zouden worden door met elkaar samenvallende bereikbare punten; immers dan zouden de afleidingen van o_1 en o_2 slechts dat eene punt gemeen hebben, zoodat o_1 en o_2 geen volledige deelomtrekken zouden zijn.

Op o_1 kiezen we een niet met I samenvallend punt P; het beeld van P stellen we voor door P', het beeld van P' door P'', het tegenbeeld van P door P_i. Van $\varkappa$ trekken we naar P, P', P'', P_i elkaar niet ontmoetende wegen w, z, u, v, waarop zoodanige eindsegmenten e, e', e'', e_i kunnen worden aangewezen, dat e' het beeld

is van e, e'' het beeld van e', e_i het tegenbeeld van e, en construeeren een in P beginnenden, niet door I gaanden, o_2 snijdenden, w niet ontmoetenden enkelvoudigen kurvenboog k; het beeld van k stellen we voor door k', het beeld van k' door k'', het tegenbeeld van k door k_i, de grootte van k, k', k'', k_i achtereenvolgens door g, g', g'', g_i, de grootste en kleinste dezer laatste vier grootheden achtereenvolgens door g_h en g_l. We beschrijven cirkels a, a', a'', a_i, die op een afstand g_h in hun binnengebieden j, j', j'', j_i achtereenvolgens de bogen k, k', k'', k_i bevatten, en we zorgen, k zoo klein te kiezen, dat van de puntverzamelingen $w + j$, $z + j'$, $u + j''$, $v + j_i$ twee willekeurige een afstand $> 8g_h$ van elkaar bezitten, dat de in j, j', j'', j_i liggende gedeelten van w, z, u, v geheel tot e, e', e'', e_i behooren, en dat k geen skeletboog kan bevatten, die een door een met I samenvallend bereikbaar punt bepaalden Schnitt S_1 of S_2 van het oneindige scheidt.

Hetzij op k, hetzij op k' ligt een tot o_2 behoorend bereikbaar punt Q, dat uit $\varkappa$ bereikt kan worden langs een $\varphi + k + k'$ niet snijdenden weg. We zullen in het volgende aannemen, dat Q tot k behoort; indien het tot k' behoorde, zouden we in plaats van de gegeven transformatie haar inverse kunnen beschouwen, en verder de redeneering van den tekst kunnen volgen.

Van $\varkappa$ naar Q leggen we een $\varphi + k + k' + w$ niet snijdenden weg m.

Den tusschen P en Q begrepen deelboog van k stellen we voor door r, zijn beeld door r'. Wanneer we dan $\varphi + r$ op voldoend kleinen afstand door een polygoon $\mathfrak{P}$ approximeeren, bezit $\mathfrak{P}$ twee geen punt gemeen hebbende deelbogen p_1 en p_2, die beide w en m verbinden. Deze deelbogen p_1 en p_2 bepalen tezamen met deelbogen van $w + r + m$ twee polygonen $\mathfrak{P}_1$ en $\mathfrak{P}_2$, wier binnengebieden geen punt gemeen hebben, zoodat bijvoorbeeld het binnengebied van $\mathfrak{P}_1$ het punt I *niet* bevat. We bepalen dan den positieven omloopszin van den omtrek van φ door een omloop van P binnen $\mathfrak{P}_1$ door naar Q.

Het omtreksegment PQ bevat één en niet meer dan één der beide omtrekschnitte S_1 en S_2; we mogen aannemen, dat het de Schnitt S_1 is, die tot het omtreksegment PQ behoort.

De Schnitt S_1 kan dan niet door een met I samenvallend bereikbaar punt bepaald worden; immers dan zou r geen skeletboog kunnen bevatten, die hem van het oneindige scheidde; het punt I zou dus door een binnen $\mathfrak{P}_1$ verloopenden weg kunnen worden bereikt, wat onmogelijk is, daar I buiten $\mathfrak{P}_1$ ligt.

Het beeld van Q stellen we voor door Q', en onderscheiden naar

de wijze van opeenvolging voor een positieven omloopszin van de punten P, P', Q, Q' vier gevallen.

Eerste geval: P' gaat aan P vooraf, en Q' gaat aan Q vooraf.

In dit geval bestaat een uit het oneindige zonder kruising van $\varphi + r + r'$ bereikbare, tot r behoorende skeletboog d, die Q' van het oneindige scheidt. Zij M het eindpunt van d, dat op den omtrek van φ aan Q' voorafgaat, t een M bevattend deelboogje van d, c het deel van r, dat overblijft, als we alle in r bevatte skeletbogen, die Q' van het oneindige scheiden, vernietigen.

We construeeren tusschen het beeld w' van w en t een polygonale lijn $\mathfrak{P}'_3$, en tusschen t en het beeld m' van m een polygonale lijn $\mathfrak{P}'_4$, die beide $\varphi + c + r' + r''$ op een afstand ε approximeeren.

Het door $\mathfrak{P}'_3$ van w' resp. t afgesneden stuk noemen we ϵ' resp. τ'_3; het door $\mathfrak{P}'_4$ van t resp. m' afgesneden stuk τ'_4 resp. μ'; den deelboog van t, begrepen tusschen de eindpunten van $\mathfrak{P}'_3$ en $\mathfrak{P}'_4$ noemen we τ'. De bogen $r', \epsilon', \mathfrak{P}'_3, \tau', \mathfrak{P}'_4, \mu'$ vormen tezamen een polygoon $\mathfrak{P}'$; I ligt buiten dit polygoon. Voor de lengten van den transformatievector en den tegentransformatievector bestaat binnen $\mathfrak{P}'$ een zeker minimum i_ε. Zij f een grootheid kleiner dan g_l en kleiner dan $\frac{1}{8} i_\varepsilon$, dan zorgen we ε zoo klein te kiezen, dat

$$\varepsilon < \frac{1}{32} f, \epsilon' < \frac{1}{32} f, \mu' < \frac{1}{32} f, \tau'_3 < \frac{1}{32} f, \tau'_4 < \frac{1}{32} f.$$

We verdeelen $\mathfrak{P}'_3$ en $\mathfrak{P}'_4$ in deelbogen, voor elk waarvan de afstand der eindpunten ligt tusschen $\frac{1}{8} f$ en $\frac{3}{8} f$, en de afstand van twee willekeurige punten kleiner is dan $\frac{3}{4} f$. Uit de deelpunten leggen we rechtlijnige wegen, waarvan de grootte ligt tusschen $\frac{1}{2} \varepsilon$ en $\frac{3}{2} \varepsilon$, naar $\varphi + c + r' + r''$, doch behouden deze slechts voorzoover hun eindpunten niet op r, r' of r'' liggen. Deze overblijvende wegen bepalen tezamen met w', m', τ'_3 en τ'_4 tegen $\mathfrak{P}'_3$ en $\mathfrak{P}'_4$ aanliggende skeletbogen, die geen van alle hun tegenbeeldskeletbogen ontmoeten, terwijl deze tegenbeeldskeletbogen ook r en r' niet kunnen ontmoeten.

Van den tegenbeeldskeletboog s, die Q' van het oneindige scheidt, stellen we het laatste snijpunt met $\mathfrak{P}'_3$ voor door L; het beeld van L stellen we voor door L', het beeld van s door s', het eerste snijpunt van r met $\mathfrak{P}'$ door E, het beeld van E door E'.

A). s' wordt door s van het oneindige gescheiden. We zoeken den totalen draaiingshoek ω_1 van den tegentransformatievector voor een positieven omloop van het polygoon $\mathfrak{P}'$, en verstaan onder χ_1 den totalen draaiingshoek van den tegentransformatievector van P' tot L' langs $\mathfrak{P}'$; onder χ_2 den totalen draaiingshoek van een niet nul wordenden vector, waarvan het beginpunt loopt van P' naar L' langs $\mathfrak{P}'$, en het eindpunt als continue functie van het beginpunt van P naar L langs niet buiten $\mathfrak{P}'$ tredende, volgens § 2 der derde mededeeling geconstrueerde [1]) *baanbogen*; onder φ_1 den totalen draaiingshoek van den tegentransformatievector langs den boog $L'E'$ van $\mathfrak{P}'$; onder φ_2 den totalen draaiingshoek van een niet nul wordenden vector, waarvan het beginpunt loopt langs $\mathfrak{P}'$ van L' naar E', en het eindpunt als continue functie van het beginpunt van L naar E langs een binnen $\mathfrak{P}'$ verloopenden [2]) kurvenboog p; onder ψ_1 den totalen draaiingshoek van den tegentransformatievector langs den boog $E'P'$ van r'; onder ψ_2 den totalen draaiingshoek van een niet nul wordenden vector, waarvan het beginpunt loopt langs r' van E' naar P', en het eindpunt als continue functie van het beginpunt van E naar P langs een baan, die wordt verkregen, door in den boog EP van r elk buiten $\mathfrak{P}'$ liggend gedeelte te vervangen door den tusschen dezelfde eindpunten verloopenden deelboog van $\mathfrak{P}'_4$.

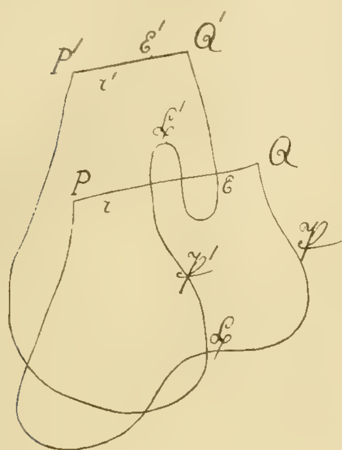


Fig. 1*a*.

Dan gelden de volgende betrekkingen:

$$\chi_1 = \chi_2 + 2n\pi \ (n \geqq 0)$$

$$\varphi_1 = \varphi_2$$

$$\psi_1 = \psi_2$$

$$\omega_1 = \chi_1 + \varphi_1 + \psi_1 .$$

Nu stelt echter $\chi_2 + \varphi_2 + \psi_2$ voor den totalen draaiingshoek van een niet nul wordenden vector, waarvan het beginpunt het polygoon $\mathfrak{P}'$ in positieven zin rondloopt, en het eindpunt als continue functie van het beginpunt een nergens buiten $\mathfrak{P}'$ tredende gesloten baan beschrijft, zoodat we hebben:

---

[1]) Zie deze Verslagen, Dl. XIX, p. 740.

[2]) Indien L' niet op $\mathfrak{P}'$, doch op een der van $\mathfrak{P}'$ naar φ gelegde wegen ligt, zorgen we, dat die weg niet door p gesneden wordt.

$$\chi_2 + \varphi_2 + \psi_2 = 2\pi.$$

Derhalve:

$$\omega_1 = 2n\pi \; (n \geqq 1),$$

zoodat we komen tot het ongerijmde resultaat, dat binnen 𝔓′ een invariant punt zou moeten liggen.

B). s' wordt door s niet van het oneindige gescheiden. Dan liggen zoowel van s' als van s de beide eindpunten op o_2. Definieeren we $\omega_1, \chi_1, \chi_2, \varphi_1, \varphi_2, \psi_1, \psi_2$ op dezelfde wijze als zooeven, dan gelden nu

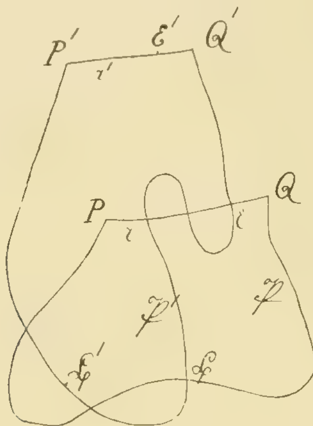


Fig. 1*b*.

de volgende betrekkingen:

$\chi_1 = \chi_2 + 2n\pi$ ($n \geqq 1$, omdat tusschen P' en s' de Schnitt S_1 ligt)

$\varphi_1 = \varphi_2 - 2\pi$

$\psi_1 = \psi_2$

$\omega_1 = \chi_1 + \varphi_1 + \psi_1$

$\chi_2 + \varphi_2 + \psi_2 = 2\pi.$

Derhalve is weder $\omega_1 = 2n\pi$ ($n \geqq 1$), zoodat binnen 𝔓′ een invariant punt zou moeten liggen.

Tweede geval: P' volgt op P, en Q' gaat aan Q vooraf.

A). Q' wordt door r van het oneindige gescheiden. We construeeren de polygonale lijnen $𝔓'_3$ en $𝔓'_4$ en het polygoon 𝔓′ met zijn skeletbogen op dezelfde wijze, als in het eerste geval. Als tegenbeeld van 𝔓′ is dan een polygoon 𝔓 bepaald, dat bezet is met skeletbogen, die, evenals die van 𝔓′, nòch r nòch r' snijden. We zoeken den totalen draaiingshoek ϑ_1 van den transformatievector voor een positieven omloop van 𝔓.

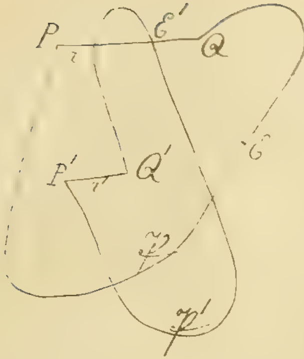


Fig. 2a.

We stellen het eindpunt van $\mathfrak{P}'_3$ op t' voor door E', het tegenbeeld van E' door E, en verstaan onder χ_1 den totalen draaiingshoek van den transformatievector langs den boog PE van $\mathfrak{P}$; onder χ_2 den totalen draaiingshoek van een niet nul wordenden vector, waarvan het beginpunt loopt van P naar E langs $\mathfrak{P}$, en het eindpunt als continue functie van het beginpunt van P' naar E' langs niet buiten $\mathfrak{P}$ tredende baanbogen; onder ψ_1 den totalen draaiingshoek van den transformatievector langs den boog EP van $\mathfrak{P}$; onder ψ_2 den totalen draaiingshoek van een niet nul wordenden vector, waarvan het beginpunt loopt langs den boog EP van $\mathfrak{P}$ en het eindpunt als continue functie van het beginpunt langs een baan, die wordt verkregen, door in den boog $E'P'$ van $\mathfrak{P}'$ elk buiten $\mathfrak{P}$ liggend gedeelte te vervangen door den tusschen dezelfde eindpunten verloopenden deelboog van r.

Uit de betrekkingen

$$\chi_1 = \chi_2 + 2n\pi \; (n \geqq 0)$$
$$\psi_1 = \psi_2$$
$$\vartheta_1 = \chi_1 + \psi_1$$
$$\chi_2 + \psi_2 = 2\pi$$

volgt dan, dat $\vartheta_1 = 2n\pi \; (n \geq 1)$ zou moeten zijn, dus binnen $\mathfrak{P}$ een invariant punt zou moeten liggen.

B.) *Q' wordt door r niet van het oneindige gescheiden.* We construeeren dan tusschen w' en m' een polygonale lijn, die $\varphi + r + r' + r''$ op een afstand ε approximeert, van w' resp. m' het segment ρ' resp. μ' afsnijdt, en met ρ', r' en μ' het polygoon $\mathfrak{P}'$ vormt. De bepaling van ε, en de constructie der skeletbogen van $\mathfrak{P}'$ geschiedt op dezelfde wijze, als in het eerste geval. We zoeken den totalen draaiingshoek ϑ_1 van den transformatievector voor een positieven omloop van het tegenbeeld $\mathfrak{P}$ van $\mathfrak{P}'$, en verstaan onder ϑ_2 den totalen draaiingshoek van een niet nul wordenden vector, waarvan het beginpunt $\mathfrak{P}$ rondloopt, en het eindpunt als continue functie van het beginpunt eerst van P' naar Q' loopt langs niet buiten $\mathfrak{P}$ tredende baanbogen, en vervolgens r' beschrijft.

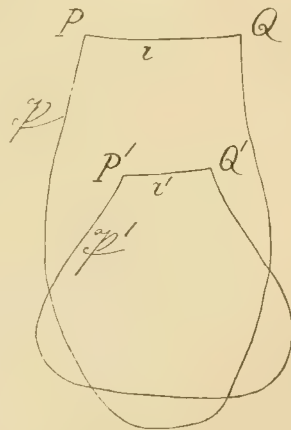


Fig. 2b.

We hebben dan:

$$\vartheta_1 = \vartheta_2 + 2n\pi \ (n \geqq 0)$$

$$\vartheta_2 = 2\pi.$$

Derhalve is $\vartheta_1 = 2n\pi \ (n \geqq 1)$, zoodat binnen $\mathfrak{P}$ een invariant punt zou moeten liggen.

Derde geval: P' volgt op P, en Q' volgt op Q.

In dit geval bestaat een uit het oneindige zonder kruising van $\varphi + r + r'$ bereikbare, tot r behoorende skeletboog d, die Q' van het oneindige scheidt. We bepalen c, t en ε, en we construeeren $\mathfrak{P}'_3$, $\mathfrak{P}'_4$, $\mathfrak{P}'$, $\mathfrak{P}$ en de skeletbogen dezer polygonen op dezelfde wijze als in het tweede geval onder A).

Van den skeletboog s' van $\mathfrak{P}'_3$, die Q van het oneindige scheidt, stellen we het laatste snijpunt met P voor door L'; het tegenbeeld van L' stellen we voor door L, het tegenbeeld van s' door s, het eindpunt van $\mathfrak{P}'_3$ op t door E', het tegenbeeld van E' door E.

A). s wordt door s' van het oneindige gescheiden. We zoeken den totalen draaiingshoek ϑ_1 van den transformatievector voor een positieven omloop van $\mathfrak{P}$, en verstaan onder χ_1 den totalen draaiingshoek van den transformatievector van P tot L langs $\mathfrak{P}$; onder χ_2 den totalen draaiingshoek van een niet nul wordenden vector, waarvan het beginpunt loopt van P naar L langs $\mathfrak{P}$, en het eindpunt als continue functie van het beginpunt van P' naar L' langs niet buiten $\mathfrak{P}$ tredende baanbogen; onder φ_1 den totalen draaiingshoek van den transformatievector van L tot E langs $\mathfrak{P}$; onder φ_2 den totalen draaiingshoek van een niet nul wordenden vector, waarvan het beginpunt loopt van L naar E langs $\mathfrak{P}$, en het eindpunt als continue functie van het beginpunt van L' naar E' langs een binnen $\mathfrak{P}$ verloopenden enkelvoudigen kurvenboog p; onder ψ_1 den totalen draaiingshoek van den transformatievector lang den boog EP van $\mathfrak{P}$; onder ψ_2 den totalen draaiingshoek van een niet nul wordenden vector, waarvan het beginpunt loopt langs den boog EP van $\mathfrak{P}$, en het eindpunt als continue functie van het beginpunt langs een baan, die wordt verkregen, door in den boog $E'P'$ van $\mathfrak{P}'$ elk buiten $\mathfrak{P}$

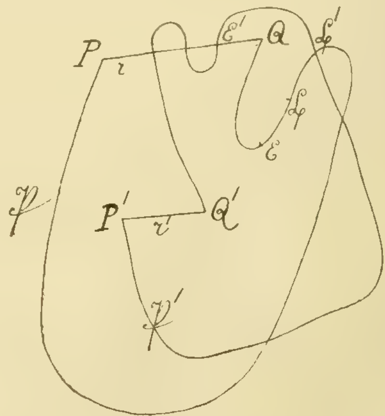


Fig. 3*a*.

liggend gedeelte te vervangen door den tusschen dezelfde eindpunten verloopenden deelboog van r.

Dan gelden de betrekkingen:

$$\chi_1 = \chi_2 + 2n\pi \ (n > 0)$$
$$\varphi_1 = \varphi_2 - 2\pi$$
$$\psi_1 = \psi_2$$
$$\vartheta_1 = \chi_1 + \varphi_1 + \psi_1$$
$$\chi_2 + \varphi_2 + \psi_2 = 2\pi.$$

Derhalve is $\vartheta_1 = 2n\pi \ (n \geqq 2)$, zoodat binnen $\mathfrak{P}$ een invariant punt zou moeten liggen.

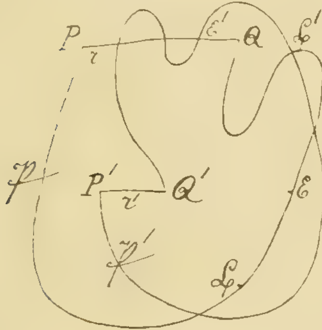


Fig. 3*b*.

B). *s wordt door s′ niet van het oneindige gescheiden.* Dan liggen zoowel van s als van s' de beide eindpunten op o_2. Definieeren we $\vartheta_1, \chi_1, \chi_2, \varphi_1, \varphi_2, \psi_1, \psi_2$ op dezelfde wijze als zooeven, dan gelden nu de volgende betrekkingen:

$\chi_1 = \chi_2 + 2n\pi \ (n \geqq 1,$ omdat tusschen P en s de Schnitt S_1 ligt)

$$\varphi_1 = \varphi_2$$
$$\psi_1 = \psi_2$$
$$\vartheta_1 = \chi_1 + \varphi_1 + \psi_1$$
$$\chi_2 + \varphi_2 + \psi_2 = 2\pi.$$

We vinden dus weder $\vartheta_1 = 2n\pi \ (n \geqq 2)$, zoodat binnen $\mathfrak{P}$ een invariant punt zou moeten liggen.

Vierde geval: P′ gaat aan P vooraf, en Q′ volgt op Q.

A. *Q′ wordt door r van het oneindige gescheiden.* We construeeren het polygoon $\mathfrak{P}'$ met zijn skeletbogen op dezelfde wijze als in het derde geval. We zoeken den totalen draaiingshoek ω_1 van den tegentransformatievector voor een positieven omloop van $\mathfrak{P}'$, en verstaan onder χ_1 den totalen draaiingshoek van den tegentransformatievector langs den boog $P'Q'$ van $\mathfrak{P}'$; onder χ_2 den totalen draaiingshoek van een niet nul wordenden vector, waarvan het beginpunt loopt langs den boog $P'Q'$ van $\mathfrak{P}'$, en het eindpunt als continue functie van het beginpunt van P naar Q langs niet buiten $\mathfrak{P}'$ tredende baanbogen; onder ψ_1 den totalen draaiingshoek van den tegentransformatievector van Q' tot P' langs r'; onder ψ_2 den totalen draaiingshoek van een niet nul

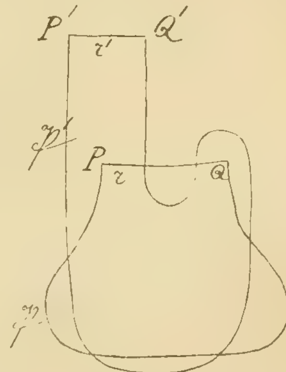


Fig. 4*a*.

wordenden vector, waarvan het beginpunt loopt van Q' naar P' langs r', en het eindpunt als continue functie van het beginpunt van Q naar P langs een baan, die wordt verkregen, door in r elk buiten $\mathfrak{P}'$ liggend gedeelte te vervangen door den tusschen dezelfde eindpunten verloopenden deelboog van $\mathfrak{P}'_4$.

Uit de betrekkingen

$$\chi_1 = \chi_2 + 2n\pi \ (n \geqq 0)$$
$$\psi_1 = \psi_2$$
$$\omega_1 = \chi_1 + \psi_1$$
$$\chi_2 + \psi_2 = 2\pi$$

volgt dan, dat $\omega_1 = 2n\pi \ (n \geq 1)$ zou moeten zijn, dus binnen $\mathfrak{P}'$ een invariant punt zou moeten liggen.

B). *Q' wordt door r niet van het oneindige gescheiden.* We construeeren het polygoon $\mathfrak{P}'$ met zijn skeletbogen op dezelfde wijze als in het tweede geval onder *B*). We zoeken den totalen draaiingshoek ω_1 van den tegentransformatievector voor een positieven omloop van $\mathfrak{P}'$, en verstaan onder ω_2 den totalen draaiingshoek van een niet nul wordenden vector, waarvan het beginpunt $\mathfrak{P}'$ rondloopt, en het eindpunt als continue functie van het beginpunt eerst van P naar Q loopt langs niet buiten $\mathfrak{P}'$ tredende baanbogen, en vervolgens r beschrijft.

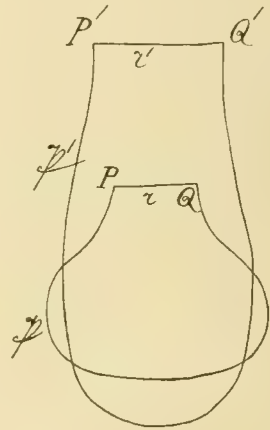


Fig. 4b.

We hebben dan:

$$\omega_1 = \omega_2 + 2n\pi \ (n \geqq 0)$$
$$\omega_2 = 2\pi.$$

Derhalve is $\omega_1 = 2n\pi \ (n \geq 1)$, zoodat binnen $\mathfrak{P}'$ een invariant punt zou moeten liggen.

Hiermede is algemeen bewezen de volgende

STELLING. *Bij een één-éénduidige, continue transformatie met invariante indicatrix van een tweezijdig oppervlak in zichzelf bevat een circulair continuum met twee gescheiden invariante volledige deelomtrekken minstens twee invariante punten.*

Kristallographie. — De Heer WICHMANN biedt eene mededeeling aan van den Heer J. SCHMUTZER: *„Over de oriënteering van kristaldoorsneden met behulp van de traces van twee vlakken en de optische uitdooving"*.

(Mede aangeboden door den Heer J. CARDINAAL).

In het vraagstuk van de oriënteering van kristaldoorsneden kan de gegeven richting van de trace van een vlak worden vervangen door de richting van de optische uitdooving [1]).

Bij optisch éénassige kristallen is de uitdooving ten opzichte van de trace van een vlak, ⊥ op de optische as gedacht, steeds recht

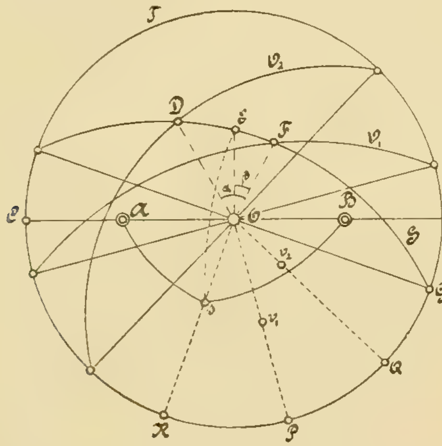


Fig. 1.

zoodat het vraagstuk hier geheel neerkomt op dat van de oriënteering met behulp van de traces van 3 vlakken.

Bij optisch 2-assige kristallen wordt de oplossing van het probleem minder eenvoudig. Zij in fig. 1 het projectievlak T ⊥ op de bissectrix O van de optische assen A en B aangebracht, zij verder het kristalvlak V_1 gegeven door het azimuth $\mu_1 = CRP_1$ en de hoogte $\nu_1 = Pv_1$ van zijn pool v_1, V_2 door de coördinaten $\mu_2 = CRQ$, $\nu_2 = Qv_2$ van zijn pool v_2, het snijvlak S door de coördinaten $\varrho = CR$, $\sigma = Rs$ van de pool s dan zullen de hoeken $h_1 = \angle FOG$ en $h_2 = \angle DOG$, die de traces van de vlakken V_1 en V_2 met de fictieve trace $S:T$ $(= OG)$ in het preparaat insluiten, gegeven worden door:

$$cot\, h_1 = \frac{cos\, \sigma\, tg\, \nu_1 - sin\, \sigma\, cos\, (\varrho - \mu_1)}{sin\, (\varrho - \mu_1)} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (1)$$

$$cot\, h_2 = \frac{cos\, \sigma\, tg\, \nu_2 - sin\, \sigma\, cos\, (\varrho - \mu_2)}{sin\, (\varrho - \mu_2)} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (2)$$

---

[1]) Versl. Kon. Akad. v. Wetensch. 1911, p. 787.

terwijl de optische uitdooving $y = \angle EOG$ ten opzichte van de trace $S : T$ kan worden gevonden uit de betrekking:

$$\cot 2y = \frac{1 - \sin^2 V \cos^2 \varrho - (1 - \sin^2 V \sin^2 \varrho) \sin^2 \sigma}{\sin 2\varrho \sin \sigma \sin^2 V} \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

waarin V den halven assenhoek $(= \frac{1}{2} \frown AB)$ voorstelt.

In het preparaat kan men slechts den hoek α tusschen de traces van de vlakken V_1 en V_2, zoomede den uitdoovingshoek β ten opzichte van een dezer traces, b.v. van V_1, meten. Voert men voor h_2 en y de waarden $h_2 = h_1 + \alpha$, $y = h_1 + \beta$ in, dan treedt in de vergelijkingen (1), (2) en (3) naast ϱ en σ alleen h_1 als onbekende op, welke kan worden geëlimineerd. Bij eene algebraïsch-goniometrische behandeling der vergelijkingen ter oplossing van ϱ en σ stuit men echter op onoverkomelijke moeilijkheden, zoodat men tot eene grafische methode zijne toevlucht moet nemen. Deze laatste moge aan een concreet geval gedemonstreerd worden.

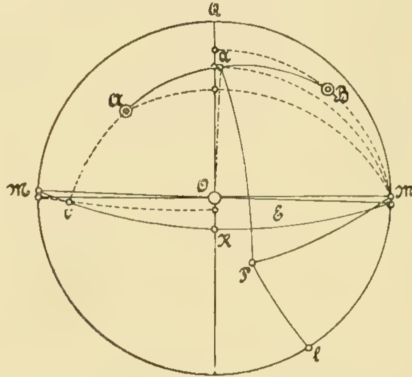


Fig. 2.

In fig. 2 is de gedeeltelijke projectie van een oligoklaaskristal van Bamle weergegeven. A en B zijn de uittredingspunten van de optische assen, $\mathfrak{a}$ en $\mathfrak{c}$ die van de stompe resp. scherpe bissectrix ($V = 46°35'15''$). Zij E een vlak, $\perp$ op de bissectrix $\mathfrak{a}O$ aangebracht, en meet men langs den grooten cirkel $\mathfrak{c}R$, en wel van het punt $\mathfrak{c}$ af, een azimuth (μ) positief in eene richting tegengesteld aan de wijzers van een uurwerk, van den cirkel $\mathfrak{c}R$ af een hoogte (ν) positief in eene richting naar de pool $\mathfrak{a}$, dan worden de vlakken $M(010)$ en $P(001)$ gegeven door de coördinaten hunner polen:

$$M(v_1) : \mu_1 = 172°58', \nu_1 = 1°6'$$
$$P(v_2) : \mu_2 = \ \ 86°45', \nu_2 = -11°53'.$$

Zij verder in een preparaat de hoek tusschen de traces van P en M gelijk aan $\alpha = h_2 - h_1 = -101°45'$, terwijl de optische uitdooving ten opzichte van de trace van M een hoek $\beta = y - h_1 = 13°50'$ bedraagt. Om nu de richting van het preparaatvlak $S(\varrho,\sigma)$ te bepalen,

combineert men allereerst de h-diagrammen voor P en M, waarbij het diagram voor M ten opzichte van dat voor P een hoek $\mu_1 - \mu_2 = 86°13'$ verschoven is, (cf. Pl. I, II). In het links-boven-oktant op Pl. I stelt dan de curve $\Gamma_3\Delta_3$ de meetkundige plaats voor van alle polen van snijvlakken, waarin de traces van P en M een hoek van $-101°45' = h_2 - h_1$ insluiten. Deze curve vindt men door interpolatie tusschen de curven $\Theta_3 A_3$ en $\Xi_3 \Pi_3$, welke, zooals uit het verloop der in de figuur aangegeven h_1- en h_2-curven blijkt, de M. P. voorstellen van de polen der snijvlakken, waarin $\alpha = h_2 - h_1 = - 100°$ resp. $-110°$. Nu treedt de curve $(\Gamma\Delta)$ slechts in 4 oktanten op en wel — als wij het juist besproken oktant het I[e] noemen — in de oktanten I, III, VI en VIII. Beschouwt men namelijk het links-beneden-oktant op Pl. I (okt. V), dan zou hier $\alpha = h_2 - h_1$ de waarde $\pi - 101°45' = 78°15'$ moeten bezitten; uit de figuur blijkt intusschen dat de 0, 10, 20 . . . etc. -curven van $P(v_2)$ niet door de -70, -60, -50 . . . etc. resp. -80, -70, -60 . . . etc. -curven van $M(v_1)$ gesneden worden, zoodat hier de curve $(\Gamma\Delta)$ niet aanwezig is. Hetzelfde geldt voor de oktanten II, IV en VII.

Men zet nu op de horizontaal OO de waarden van h_1 en h_2, die beantwoorden aan de snijvlakken, waarvan de polen in de curve $(\Gamma\Delta)$ liggen, als ordinaat naar beneden af, op de wijze als op Pl. II voor de punten F (cf. I_1) en H (cf. L_1) is geschied. De punten (I) en (L) leveren de curven (IK) en (LM), welke het verloop der verandering van de hoeken h_2 en h_1 aangeven, wanneer de pool van $S(\varrho, \sigma)$ zich langs de curve $(\Gamma\Delta)$ verplaatst. Daar $h_2 < 0$, $h_1 > 0$ blijft, en dienovereenkomstig de curven (IK) gestippeld, de curven (LM) doorgetrokken geteekend zijn, vindt men in de diagrammen de waarde $\alpha = h_2 - h_1$, door de som van de absolute waarden der ordinaten van de punten op (IK) en (LM), die aan een bepaalde abscis beantwoorden, van een negatief teeken te voorzien.

Uit Pl. I, II is de waarde $\alpha = -101°45'$ uit (IK) en (LM) gemakkelijk te vinden. Trekt men nu // aan de curve (LM) een curve (NO), waarvan de punten bij gelijke abscis een ordinaat bezitten, die $13°50'$ grooter is, en construeert men verder met behulp van het y-diagram voor $V = 46°35'15''$ de curve (XY), die het verloop van de verandering van den uitdoovingshoek y ten opzichte van de trace $S : T$ aangeeft, wanneer de pool van het snijvlak S zich langs $(\Gamma\Delta)$ verplaatst, dan voldoet het snijpunt (D) van de curven (NO) en (XY) aan de voorwaarde, dat

$$(AB) - (AC) = h_2 - h_1 = \alpha = - 101°45'$$
$$(AD) - (AC) = y - h_1 = \beta = 13°50'.$$

Het punt, dat op de curve ($\Gamma\Delta$) aan (D) beantwoordt, is dus de gevraagde pool van het snijvlak $S(\varrho, \sigma)$.

Het blijkt nu, dat de curven (NO) en (XY) elkaar slechts in 3 oktanten snijden, en wel in I, III en VI. De gevonden polen van snijvlakken (S) zijn volgens de figuur gegeven door de coördinaten:

	ϱ	σ
P:	305°30′	57°
Q:	123°40′	42°10′
R:	206°45′	—45°30′

Berekent men, ter contrôle, uit deze coördinaten met behulp der betrekkingen (1), (2) en (3) opnieuw de waarden h_1, h_2 en y, dan vindt men:

	h_1	h_2	$h_2—h_1$	*fout*	y	$y—h_1$	*fout*
Gegev.:	—	—	—101°45′	—	—	13°50′	—
P	51°57′	—49°15′	—101°12′	—33′	65°42′	13°45′	—5′
Q	60°49′	—40°56′	—101°45′	—	74°41′	13°52′	+2′
R	42°32′	—59°48′	—102°20′	+35′	56°13′	13°41′	—9′

Het resultaat der grafische oplossing mag dus bevredigend genoemd worden. Construeert men met behulp eener reeds vroeger afgeleide betrekking [1]) de gedaante der kristaldoorsneden voor de snijvlakken (P), (Q) en (R), dan vindt men de doorsneden, die in fig. 3 zijn

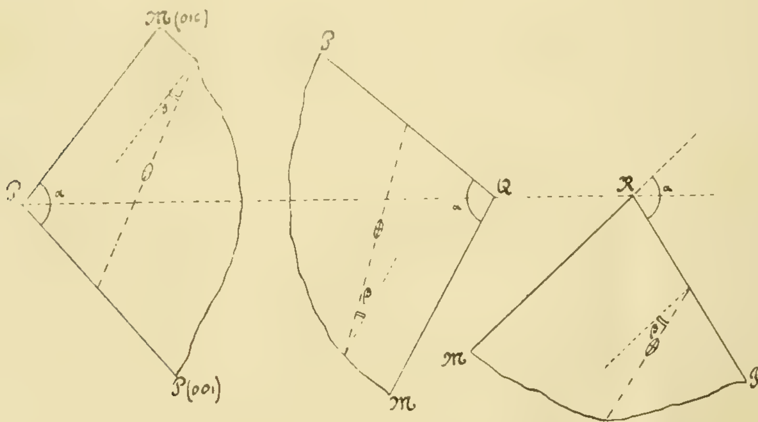


Fig. 3.

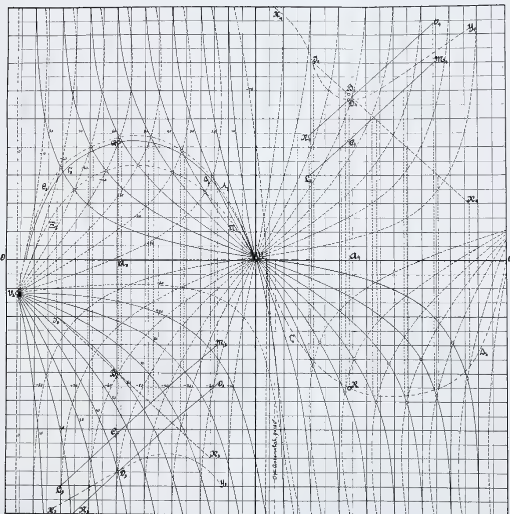
afgebeeld. Bij de sneden (P) en (Q) sluiten de traces van P (001) en M (010) een stompen hoek ($\alpha = -101°45'$) in, bij (R) den hoek $\pi + \alpha = 78°15'$. Terwijl tusschen de sneden (P) en (Q) eenerzijds, (R) anderzijds eene keuze gemakkelijk te treffen is, kunnen nu de op het eerste gezicht identiek lijkende sneden (P) en (Q) weer van elkaar worden onderscheiden op grond van hun verschil in dubbelbreking.

---

[1]) Versl. Kon. Akad. v. Wet. 1911, p. 1164.

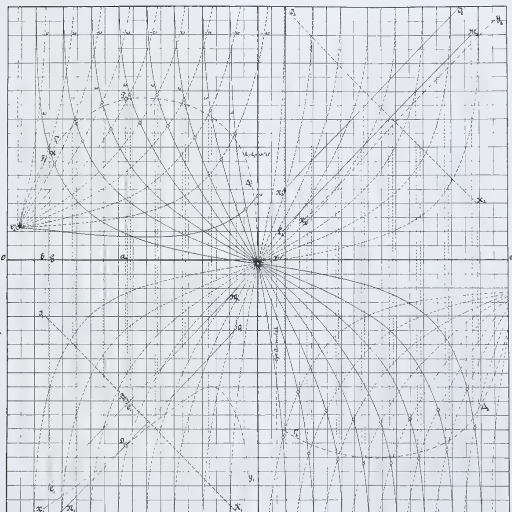
J. SCHMUTZER. „Over de oriënteering van kristaldoorsneden met behulp van de traces van twee vlakken en de optische uitdooving."

Plaat I.



J. SCHMUTZER. „Over de oriënteering van kristaldoorsneden met behulp van de traces van twee vlakken en de optische uitdooving."

Plaat II.



Wiskunde. — De heer SCHOUTE biedt eene mededeeling aan getiteld: „*De vijfhoekige projecties van de regelmatige vijfcel en van de halfregelmatige polytopen uit haar afgeleid.*"

1. *Grondstelling.* Zijn in twee cirkels (fig. 1) met een straal ϱ gelegen in de vlakken $O(X_1X_2)$, $O(X_3X_4)$ van een rechthoekig coordinatenstelsel der ruimte R_4 twee regelmatige vijfhoeken $(1, 2, 3, 4, 5)$, $(1', 2', 3', 4', 5')$ beschreven en wel in den eenen een convexe vijfhoek en in den anderen een stervijfhoek, dan zijn de vijf punten P_1, P_2, P_3, P_4, P_5, wier projecties op $O(X_1X_2)$, $O(X_3X_4)$ door dezelfde cijfers aangeduid worden, de hoekpunten van een regelmatige vijfcel met $\varrho\sqrt{5}$ tot lengte der ribben [1]).

[1]) Deze stelling, die ons punt van uitgang vormt, is niet nieuw. Waarschijnlijk komt ze het eerst voor in de dissertatie van Dr. S. L. VAN OSS (Utrecht, 1894). Vergelijk ook mijn opstel: „Les projections régulières des polytopes réguliers" (*Archives Teyler*, Haarlem, 1904).

We herhalen hier het eenvoudige bewijs. Als (P_{12}, P_{34}) en (Q_{12}, Q_{34}) de projecties zijn van de punten P en Q met de coordinaten x_i en y_i $(i=1, 2, 3, 4)$ op de vlakken $O(X_1X_2)$, $O(X_3X_4)$, hebben we

$$\overline{P_{12}Q}^2_{12} = (x_1-y_1)^2 + (x_2-y_2)^2 \,,\quad \overline{P_{34}Q}^2_{34} = (x_3-y_3)^2 + (x_4-y_4)^2$$

en dus, als d de afstand PQ is,

$$\overline{P_{12}Q}^2_{12} + \overline{P_{34}Q}^2_{34} = d^2.$$

Nu zijn de projecties $P_{12}Q_{12}$ en $P_{34}Q_{34}$ van elk der tien ribben $12, \ldots, 45$ van het vijfpunt $P_1P_2P_3P_4P_5$ steeds zijde en diagonaal (of diagonaal en zijde) van denzelfden regelmatigen vijfhoek, enz.

We vragen, welken stand de vijfcel heeft met betrekking tot de projectievlakken $O(X_1X_2)$, $O(X_3X_4)$. Blijkbaar is deze stand gekenmerkt door het feit, dat elk der vijf paren kruisende ribben

(25) (34) , (13) (45) , (24) (15) , (35) (12) , (14) (23)

op *elk* der twee vlakken *evenwijdige* projecties heeft, d.w.z. dat de vijf in het oneindige gelegen lijnen, waarvan elk een paar dier kruisende ribben snijdt, de oneindig verre lijnen der twee projectievlakken tot gemeenschappelijke transversalen hebben.

Nu zijn er in het geheel vijftien paren van kruisende ribben en dus ook vijftien oneindig verre lijnen, waarvan elk een paar kruisende ribben snijdt. Bovendien bewijst men gemakkelijk, dat deze vijftien oneindig verre lijnen op een kubisch oppervlak liggen. Want, in barycentrische coordinaten met betrekking tot de regelmatige vijfcel als coordinatensimplex, zijn deze vijftien oneindig verre lijnen, voor welke de betrekking $\sum_{i=1}^{5} x_i = 1$ in $\sum_{i=1}^{5} x_i = 0$ overgaat, door de vergelijkingen

$$x_i + x_k = 0, \quad x_l + x_m = 0, \quad x_n = 0$$

voorgesteld, als i, k, l, m, n een der permutaties van $1, 2, 3, 4, 5$ aanduidt, en deze vergelijkingen bevredigen de vergelijking $\sum_{i=1}^{5} x_i^3 = 0$ van het diagonalenoppervlak

Wij duiden de in fig. 1 gegeven projectie van de regelmatige vijfcel in het kort als vijfhoekige projectie aan en trachten nu in de volgende bladzijden te doen zien, hoe door het gebruik van deze projectie de constructie van de halfregelmatige polytopen, door Mrs. A. BOOLE STOTT [1]) met behulp van de bewerkingen van uitzetting en inkrimping uit de regelmatige vijfcel afgeleid, uiterst eenvoudig gemaakt wordt. Daartoe stellen we echter eerst enkele algemeene wetten voorop.

2. We beschouwen de projectie van de vijfcel $S(5)$ wat nader en merken daarbij het volgende op:

a. In vijfhoekige projectie komen de *tien* ribben van $S(5)$ slechts

---

van CLEBSCH. Dus bestaat het SCHLÄFLI'sche dubbelzes, dat de boven vermelde vijftien lijnen tot de 27 rechten van $\sum_{i=1}^{5} x_i^3 = 0$ aanvult, uit de oneindig verre lijnen van zes vlakkenparen $O(X_1X_2)$, $O(X_3X_4)$, overeenkomende met de zes paren van circulaire permutaties.

$$\left.\begin{matrix}(12345)\\(13524)\end{matrix}\right\}, \left.\begin{matrix}(12354)\\(13425)\end{matrix}\right\}, \left.\begin{matrix}(12435)\\(14523)\end{matrix}\right\}, \left.\begin{matrix}(12453)\\(14325)\end{matrix}\right\}, \left.\begin{matrix}(12534)\\(15423)\end{matrix}\right\}, \left.\begin{matrix}(12543)\\(15324)\end{matrix}\right\}$$

gekenmerkt door de eigenschap, dat in de beide constituenten van elk paar elk cijfer verschillende buren heeft. Elk dier zes paren van lijnen moet bestaan uit twee weerkeerige poollijnen met betrekking tot den oneindig verren bol gemeen aan alle bolruimten, wijl de vlakken van elk paar volkomen loodrecht op elkaar staan. Volgens een bekende eigenschap, voor het eerst gevonden door F. SCHUR, zijn werkelijk de zes lijnenparen van een dubbelzes van SCHLÄFLI steeds weerkeerige poollijnen van een zelfde kwadratisch oppervlak (vergelijk TH. REYE „Beziehungen der allgemeinen Fläche dritter Ordnung zu einer covarianten Fläche dritter Classe", *Math. Annalen*, deel 55, blz. 257 en G. KOHN „Ueber einige Eigenschaften der allgemeinen Fläche dritter Ordnung", *Wiener Sitzungsberichte*, deel 117, blz. 66).

Leidt men op de bekende wijze de projectie $O(X_2X_3)$ uit de projecties $O(X_1X_2)$, $O(X_3X_4)$ af, nadat men elk der vijfhoeken een willekeurige draaiing heeft laten ondergaan, dan vindt men de projectie der vijfcel op een willekeurig vlak, waarvan de lijn in 't oneindige de oneindige verre lijnen van $O(X_1X_2)$, $O(X_3X_4)$ snijdt Hieruit volgt, dat men eerst in twee tempo's tot de projectie op een willekeurig vlak komen kan door eerst tot twee willekeurige projecties $O(X_2X_3)$, $O(X_4X_1)$ over te gaan en nu de bewerking te herhalen door de nieuwe projectie $O(X_1X_2)$ te zoeken na draaiing van $O(X_2X_3)$ en $O(X_4X_1)$ over willekeurige hoeken. Of wel als l, l' de oneindig verre lijnen zijn van de vlakken $O(X_1X_2)$, $O(X_3X_4)$ en m, m die van een ander volkomen loodrecht op elkaar staand vlakkenpaar, dan zijn er steeds twee bestaanbare lijnen n, n', die op de vier lijnen l, l', m, m' rusten en de oneindig verre lijnen van de te gebruiken vlakken $O(X_2X_3)$, $O(X_4X_1)$ aangeven; tenzij een vlak door m (of m') met $O(X_1X_2)$ gelijke hoeken maakt en l, l', m, m' hyperboloïdische ligging hebben, in welk geval er enkelvoudig oneindig veel vlakkenparen $O(X_2X_3)$, $O(X_4X_1)$ gebruikt kunnen worden.

[1]) In het volgende onderstellen we de resultaten bekend van de verhandeling „Geometrical deduction of semiregular from regular polytopes and space fillings". *Verhandelingen*, deel IX, N°. 1).

in *vijf* onderling verschillende richtingen voor, omdat iedere diagonaal van den vijfhoek evenwijdig is aan een der zijden.

b. Hoewel alle ribben van $S(5)$ even lang zijn, vinden we in projectie twee verschillende lengten, die tot elkaar staan als zijde z en diagonaal d van den regelmatigen vijfhoek.

Willen we de lengte der ribben van $S(5)$ in de beschouwing opnemen, dan kunnen we gebruik maken van den klassieken, bij de constructie van den regelmatigen vijfhoek optredenden rechthoekigen driehoek en zeggen dat, als a_{10} en a_5 de zijden van den in den cirkel met een straal r beschreven tienhoek en vijfhoek aangeven, a_5 de lengte der ribben van $S(5)$ voorstelt, als a_{10} en r de projecties zijn.

Natuurlijk staat met het verschil in lengte der projectie een verschil in helling in verband; vijf ribben van $S(5)$ maken met het projectievlak een hoek φ bepaald door de voorwaarde $tg\varphi = \frac{1}{2}(\sqrt{5}-1)$, de vijf anderen het complement met een tangens $\frac{1}{2}(\sqrt{5}+1)$.

c. In projectie verdeelen de tien gelijkzijdige driehoeksvlakken van $S(5)$ zich in twee vijftallen van gelijkbeenige driehoeken, een groep $(2z, d)$ met een stompen, een groep $(z, 2d)$ met een scherpen tophoek.

d. In projectie nemen de vijf begrenzende viervlakken denzelfden trapeziumvorm aan (fig. 2). Dat dit voor ons doel van groot gewicht moet zijn, treedt duidelijk aan het licht als wij zeggen, dat draaiing van de projectie (2345) van het viervlak in den zin van de wijzers van het uurwerk om het middelpunt C in fig. 1^a aangegeven tot een bedrag van een-, twee-, drie- of viermaal 72° deze projectie achtereenvolgens tot samenvalling brengt met de projecties (3451), (4512), (5123), (1234) der vier overige begrenzende viervlakken.

Ten einde aan de projectie van het enkele viervlak van fig. 2 eenig relief te geven, hebben we een der diagonalen van het trapezium gestippeld; door dit te doen, hebben we stilzwijgend dit viervlak beschouwd als in zijn eigen driedimensionale ruimte liggend. Immers, bij het projecteeren van vierdimensionale figuren op een vlak vervalt de vraag van het zichtbare en onzichtbare, omdat de vierdimensionale ruimte een er in gelegen vlak *omringt* even als de driedimensionale ruimte een er in gelegen lijn.

3. We onderzoeken nu, wat we *in het algemeen* te verwachten hebben met betrekking tot de vijfhoekige projectie van de halfregelmatige polytopen door uitzetting en inkrimping afgeleid uit $S(5)$. Gemakshalve voeren we voor de groep dezer polytopen het symbool $S5$ in; bovendien maken we verder gebruik van de symbolen $T, O, tT, CO, tO, P_3, P_6$ voor de begrenzende lichamen dier polytopen.

a. De eigenschap in vijfhoekige projectie slechts in vijf richtingen

voor te komen deelen de ribben der polytopen $\bar{S}(5)$ met die van $S(5)$. Want het is duidelijk, dat de operaties e_1, e_2, e_3, hetzij afzonderlijk, hetzij vereenigd, alleen nieuwe ribben *evenwijdig* aan de oorspronkelijken invoeren.

b. Daar alle ribben van $S(5)$ dezelfde lengte hebben, vinden we ook hier twee verschillende projectielengten tot elkaar staande als z tot d en in verband hiermee twee verschillende hellingshoeken, die elkaars complement zijn.

c. Nu de tien zijvlakken van $S(5)$ zich in projectie in twee groepen van verschillenden vorm verdeelen, moeten de equivalente zijvlakken van $\bar{S}(5)$ dit navolgen. Bij behandeling der verschillende polytopen zal zelfs blijken, dat er bij vierkanten een derde vorm van projectie optreedt.

d. De begrenzende lichamen van $S(5)$ gedragen zich naarmate van hun *afkomst* verschillend in projectie. De algemeene regel, dat *equivalente* begrenzende lichamen in projectie overeenstemmen, geldt slechts voor lichamen van hoekpunts- en lichaamsafkomst: ten gevolge hiervan, dat zoowel de ribben als de zijvlakken van $S(5)$ twee verschillende groepen van projecties toelaten, moeten de begrenzende lichamen van ribbeafkomst en van zijvlaksafkomst dit ook doen.

Maar, wat van het grootste belang is met betrekking tot de constructie der bedoelde projecties, is dit, dat al de begrenzende lichamen van elk der polytopen $S(5)$ „vijfhoekig gerangschikt" zijn rondom de projectie van het middelpunt der oorspronkelijke vijfcel, m. a. w. dat de vier rotaties aangewezen onder *d* van het vorig nummer een dier begrenzende lichamen achtereenvolgens tot samenvalling brengen met vier andere. Voegt men nog hieraan toe, dat de uitvoering der uitzettings- en inkrimpingsbewerkingen in projectie uiterst gemakkelijk is, dan moet het duidelijk worden, dat de uitvoering van het met betrekking tot de polytopen $S(5)$ beraamde werk eigenlijk slechts kinderspel is.

4. We gaan nu over tot de systematische behandeling der verschillende bijzondere gevallen en voegen daarin onder de hoofden, bevattende het uitzettings- en inkrimpingssymbool, het symbool met de aantallen der hoekpunten, ribben, zijvlakken, grenslichamen en het symbool met de grenslichamen naar volgorde van lichaams-, zijvlaks-, ribbe- en hoekpuntsafkomst, enkele opmerkingen bijeen, die de duiding der teekeningen kunnen vergemakkelijken.

$$e_1\ S(5) — (20, 40, 30, 10) — (5tT, —, —, 5T).$$

De uitkomst is neergelegd in fig. 3. Door de bewerking e_1 van

het uitbrengen der ribben gaat het T van fig. 2 over in een tT (fig. 4) met vier zeshoeken van zijvlaks- en vier driehoeken van hoekpuntsafkomst. Omdat ieder hoekpunt van T door de beweging van de drie er door gaande ribben drie verschillende standen inneemt moesten de hoekpunten van dit tT door twee cijfers worden aangeduid, waarvan het eerste het oorspronkelijke hoekpunt van T, het eerste met het tweede de naar buiten gebrachte ribbe van T aangeeft. Door in fig. 3 dezelfde cijferparen op te zoeken, vindt men daar het uit (2345) ontstane tT gemakkelijk terug, hoewel er — om de boven aangevoerde reden — geen stippellijnen zijn aangebracht. Wordt dit tT om het middelpunt van fig. 3 in den aangegeven zin een hoek van 72° gedraaid, dan komt het in den stand met (54, 45) als grondribbe en (13, 31) als topribbe met een tweede tT tot bedekking, dat met het eerste in den oorspronkelijken stand den zeshoek (54, 53, 35, 34, 43, 45) gemeen heeft, door de e_1-bewerking uit den driehoek (345) afgeleid, die aan de tetraeders (2345), (3451) van fig. 1 gemeen is. Beter gezegd wordt eigenlijk het middelpunt van fig. 3 gevonden door het tT van fig. 4 tweemaal te teekenen en deze twee tT zoo op elkaar te leggen, dat ze een begrenzenden zeshoek gemeen hebben; dit middelpunt is dan n.l. het snijpunt der twee de ribben (43, 34) en (54, 45) loodrecht middendoor deelende lijnen. Of nog anders: de veelhoek, die de projectie begrenst is een halfregelmatige tienhoek, waarvan de zijden afwisselend gelijk zijn aan z en d, en hieruit is de omstraal af te leiden.[1])

Het spreekt van zelf, dat de cijferparen, geplaatst bij de hoekpunten van elk volgend tT, afgeleid worden uit die, welke bij de overeenkomstige hoekpunten van een vorig tT staan, door bij elk cijfer een eenheid op te tellen, waarbij dan 5 natuurlijk in 0 overgaat.

De vier verschillende standen 12, 13, 14, 15 van het oorspronkelijk hoekpunt 1 vormen de hoekpunten van een T van hoekpuntsafkomst.

Het is gemakkelijk in te zien, dat de tien grenslichamen $5tT$, $5T$, waarvan nu rekenschap gegeven is, de in de figuur aangegeven grensvlakken, elk grensvlak tweemaal geteld, tot hun insluiting behoeven; daarbij is een driehoek steeds gemeen aan een T en een tT, een zeshoek aan twee tT.

De 20 hoekpunten verschijnen in twee kransen (10, 10).

$$e_2S(5) — (30, 90, 80, 20) — (5CO, —, 10P_3, 5O).$$

Voor de uitkomst raadplege men fig. 5. Door toepassing van de

---

[1]) We gebruiken in alle figuren van fig. 2 af voor z en dus ook voor d dezelfde maten, ten einde aan de projectie het aan de uitzettingsbewerkingen beantwoordende opzwellen der polytopen te doen zien.

e_2 operatie gaat het T van fig. 2 in het CO van fig. 6 over, wijl iedere ribbe van T wordt uitgebreid tot een vierkant met zijden evenwijdig aan deze ribbe en de tegenoverliggende. Daarbij doet zich de bijzonderheid voor, dat twee van de zes vierkanten zich als lijnen moeten projecteeren, omdat in vijfhoekige projectie de ribben 25, 34 van het T van fig. 2 evenwijdig zijn, zoodat elk der drie paren overstaande vierkanten een hem eigene projectie vertoont. Hier moeten de hoekpunten van het CO door cijferdrietallen worden aangewezen, waarvan het eerste weer het oorspronkelijke hoekpunt van T doet kennen, terwijl de beide andere — in onverschillige volgorde — met het eerste het naar buiten gebrachte zijvlak aangeven. In fig. 5 is dit CO met dezelfde cijferdrietallen aangewezen. Door het met behulp van de boven aangegevene draaiingen nog viermaal te herhalen is fig. 5 voltooid; daarbij worden twee veelvlakken CO dan zoo op elkaar gelegd, dat ze een driehoekig zijvlak gemeen hebben.

Zijn daarna bij alle hoekpunten volgens de boven aangegeven wet van de vermeerdering met de eenheid bij elke draaiing in den bepaalden zin over 72° de cijferdrietallen ingevuld, dan blijkt, dat de 1 voorop staat bij zes punten (fig. 7), die de hoekpunten van een O vormen, d.i. we vinden $5O$ als grenslichamen van hoekpuntsafkomst. Verder blijkt uit de notatie, dat de ribbe (34) van het T in fig. 5 in drie standen optreedt, waarvan de cijferdrietallen der eindpunten gevonden worden door achter 34 en 43 achtereenvolgens een der drie overige cijfers 1, 2, 5 te voegen, wat — als men het tweede en derde cijfer rangschikt naar grootte — in 314, 324, 345 en 413, 423, 435 overgaat. Zoo verkrijgt met het P_3 van fig. 8, dat in vijf standen optreedt, en evenzoo leidt de ribbe 25 tot het anders geprojecteerde P_3 van fig. 9, dat evenzoo in vijf standen optreedt. Hiermee zijn dan ook de tien P_3 van ribbeafkomst verantwoord.

De begrenzende veelhoek is hier een regelmatige vijfhoek met zijden $z + d$; de 30 hoekpunten komen voor in vier kransen (5, 10, 10, 5).

$$e_3S(5) — (20, 60, 70, 30) — (5T, 10P_3, 10P_3, 5T).$$

De vijfhoekige projectie (fig. 10) vertoont centrale symmetrie even als $e_3S(5)$ zelf. Hier is (21, 31, 41, 51) het naar buiten gebrachte T van fig. 2, waarmee de $5T$ van lichaamsafkomst zijn verantwoord, terwijl de vier standen 12, 13, 14, 15 van het oorspronkelijk hoekpunt 1 de hoekpunten vormen van een tegengesteld geplaatst viervlak, dat bij draaiing de $5T$ van hoekpuntsafkomst doet kennen.

De betrekking tusschen deze twee stelsels van vijf T kan worden aangegeven door te zeggen, dat twee T van een zelfde stelsel in het geheel niets, twee T van verschillend stelsel hoogstens een hoekpunt gemeen hebben.

Hadden we hier de onder e_1 en e_2 aangegevene notatie gevolgd, dan zou elk hoekpunt een viertal cijfers hebben moeten dragen, het cijfer van het oorspronkelijk hoekpunt van $S(5)$ gevolgd door de overige cijfers van het T, waarmee het verplaatst werd; ter bekorting hebben we echter het cijfer van het verplaatste hoekpunt doen volgen door het eenige der vijf cijfers, dat bij het verplaatste viervlak ontbreekt.

In deze nieuwe notatie van cijferparen, waarbij, verschillend van de onder e_1 aangewende, de volgorde van invloed is, worden de tien P_3 van ribbeafkomst in twee vijftallen gevonden door achter elk der cijfers van het cijferpaar eener ribbe achtereenvolgens elk der drie overige cijfers te plaatsen; zoo geeft 43 de drie ribben (41,31), (42, 32), (45, 35) van het P_3 van fig. 8 in omgekeerden stand, terwijl 52 op dezelfde wijze leidt tot (51, 12), (53, 23), (54, 24), de drie opstaande ribben van het P_3 van fig. 9 in omgekeerden stand. Op overeenkomstige wijze worden de tien P_3 van zijvlaksafkomst gevonden door achter elk der drie cijfers van het cijferdrietal van een zijvlak van T achtereenvolgens een der beide overige cijfers te plaatsen; zoo geeft 125 de beide eindvlakken (13, 23, 53), (14, 24, 54) van het P_3 van fig. 8, 134 de beide eindvlakken (12, 32, 42), (15, 35, 45) van het P_3 van fig. 9.

De begrenzende veelhoek is een regelmatige tienhoek met zijde z; hierdoor wordt de mogelijkheid geboden de tien T onmiddellijk in positie te teekenen. De 20 hoekpunten verdeelen zich over twee kransen (10, 10), van regelmatige tienhoeken.

$$e_1 e_2 S(5) — (60, 120, 80, 20) — (5t\,O, —, 10P_3, 5tT).$$

In dit geval, waarvoor fig. 11 de uitkomst aangeeft, wordt het T van fig. 2 vervormd tot een tO (fig. 12); van het cijferdrietal bij elk hoekpunt van dit tO geplaatst geeft het eerste het oorspronkelijk hoekpunt van T, het tweede met het eerste de uitgebrachte ribbe van T, het derde met de vorigen het naar buiten gebrachte zijvlak van T aan. Deze notatie van cijferdrietallen verschilt dus weer hierin van de bij fig. 5 toegepaste, dat de volgorde van het tweede en derde cijfer, die daar onverschillig was, hier van invloed is.

Hebben we in fig. 11 hetzelfde tO opgespoord, dan geeft draaiing om het middelpunt en verhooging van de drie cijfers van elk drietal met de eenheid de hoekpunten met cijferdrietallen van elk volgend

tO. Natuurlijk wordt ook hier het middelpunt van draaiing weer gevonden door tO tweemaal te teekenen en deze twee tO zoo op elkaar te leggen, dat ze bij verschil van 72° in orientatie een zeshoek gemeen hebben. In het geval van de twee tO afgeleid uit (2345) en (3451), welke T van fig. 1^a het zijvlak 345 gemeen hebben, is deze gemeenschappelijke zeshoek hierdoor gekenmerkt, dat de zes hoekpunten de cijfers 3, 4, 5 in alle mogelijke permutaties dragen.

Het cijfer 1 komt vooraan bij de cijferdrietallen van twaalf hoekpunten, de hoekpunten van een tT van hoekpuntsafkomst; laat men van die cijferdrietallen de voorop geplaatste 1 weg, dan komt dit tT niet slechts in stand maar ook in notatie met dat van fig. 4 overeen. Zijn hiermee de vijf tT van hoekpuntsafkomst verantwoord, omtrent de tien P_2 van ribbeafkomst kunnen we naar het bij fig. 5 aangevoerde verwijzen.

Grensveelhoek een halfregelmatige tienhoek met zijden afwisselend gelijk aan z en d. Zes kransen van tientallen hoekpunten, alle halfregelmatige tienhoeken vormend.

$$e_1 e_3\, S(5) - (60, 150, 120, 30) - (5tT, 10P_6, 10P_3, 5CO).$$

In dit geval — zie voor de uitkomst fig. 13 — gaat het T van fig. 2 door de bewerking e_1 in het tT van fig. 4 over, waarna het als geheel naar buiten gebracht wordt; omdat elk der 20 hoekpunten van $e_1 S(5)$ hierdoor drie verschillende standen gaat innemen, moeten we echter weer de notatie der cijferdrietallen volgen, wat hier geschieden kan door achter elk der cijferparen van fig. 4 het bij het verplaatsingstetraeder (2345) ontbrekende cijfer 1 te plaatsen. Zijn deze in fig. 13 aangebracht, dan geeft draaiing om het middelpunt en cijferverhooging weer al het overige, zoodra men eenmaal het middelpunt geconstrueerd heeft. We komen het snelst tot de constructie van dit middelpunt door eerst de prisma's van zijvlaksafkomst te bepalen. In het geval e_3 (fig. 10) waren dit P_3 voorgesteld door fig. 8 en fig. 9; door op de T de bewerking e_1 toe te passen, waarbij de driehoeken in zeshoeken overgaan, worden het prisma's P_6, die onmiddellijk geteekend kunnen worden. Door op de eindvlakken (13, 23, 53), (14, 24, 54) van het bovenste prisma P_3 van fig. 10 de bewerking e_1 toe te passen verkrijgt men het bovenste P_6 van fig. 13, dat in fig. 14 afzonderlijk is voorgesteld. Beschouwing van dit prisma P_6 leert, dat de grensveelhoek een halfregelmatige tienhoek is, waarvan de zijden afwisselend gelijk zijn aan z en $z + d$; hieruit wordt het middelpunt gevonden. Op dezelfde wijze gaat het prisma P_3 van fig. 10, waarvan (12, 32, 42), (15, 35, 45) de eindvlakken zijn, in het P_6 over

door fig. 15 voorgesteld. Verder doen de beide P_3 met de paren eindvlakken (341, 342, 345), (431, 432, 435) en (521, 523, 524), (251, 253, 254) de P_3 van ribbeafkomst kennen, die door omkeering van de fig. 8 en 9 worden aangegeven.

De punten met de cijferdrietallen met de 1 voorop vormen weer de hoekpunten van een grenslichaam van lichaamsafkomst, een CO, in den stand van fig. 6.

Zes kransen van tien hoekpunten, halfregelmatige tienhoeken.

$$e_1 e_2 e_3\, S(5) — (120, 240, 150, 30) — (5tO, 10P_6, 10P_6, 5tO).$$

Dit meest opgeblazene der te behandelen polytopen is in projectie in fig. 16 weergegeven. In overeenstemming met het groote aantal hoekpunten [1] hebben we bij elk hoekpunt vier der vijf cijfers, elk met een bepaalde beteekenis van volgorde, moeten plaatsen; van deze vier cijfers wijst het eerste het oorspronkelijk hoekpunt van $S(5)$ aan, terwijl het tweede het nieuwe uiteinde van de verplaatste ribbe, het derde het nieuwe hoekpunt van het verplaatste zijvlak en — in overeenstemming met het bij $e_3 S(5)$ aangenomene — het niet onder de vier cijfers opgenomen vijfde cijfer het vierde hoekpunt van het verplaatste grenslichaam doet kennen; zoo beteekent 1234 de plaats van het hoekpunt 1, nadat dit met de ribbe 12, het zijvlak 123 en het viervlak 1235 naar buiten gebracht is.

Even als in het geval $e_1 e_2\, S(5)$ gaat het T van fig. 2 hier over in het tO van fig. 12, dat men gemakkelijk in fig. 16 terugvindt, als men opmerkt, dat de beweging van dit tO onder den invloed der bewerking e_3 achter de cijferdrietallen van fig. 12 een 1 vereischt. Wijl de onderste zijde (4351, 3451, 4321, 3421) van de projectie van dit tO nu dezelfde lengte $z + d$ aanneemt als de bovenste zijde van de projectie van het P_6 van fig. 16, n.l. (1523, 1524, 1253, 1254), welk P_6 in vorm en stand met dat van fig. 14 overeenkomt, blijkt onmiddellijk, dat de grensveelhoek een regelmatige tienhoek is met $z + d$ tot zijde. Dus wordt de projectie weer centraal symmetrisch even als het polytoop zelf. In verband hiermee zijn de grenslichamen van hoekpuntsafkomst eveneens tO, wat onmiddellijk blijkt, als men de 24 hoekpunten opzoekt, bij wier cijferviertallen de 1 voorop staat, en zijn niet alleen de prisma's van zijvlaksafkomst doch ook die van ribbeafkomst zeshoekig.

Natuurlijk is het middelpunt te vinden uit de zijde $z + d$ van

---

[1]) Gemakkelijk wordt aangetoond, dat de notatie in elk der behandelde gevallen aan het aantal hoekpunten beantwoord, d. w. z. dat het aantal mogelijke cijferparen, cijferdrietallen, cijferviertallen steeds gelijk is aan het aantal hoekpunten.

den regelmatigen tienhoek; men zou echter ook kunnen gebruik maken van de eigenschap, dat twee aangrenzende van de tien aan den rand gelegen P_6 van den vorm van fig. 14 in projectie een zich als een ruit projecteerend vierhoekig zijvlak gemeen hebben.

$$ce_1\, S(5) — (10, 30, 30, 10) — (5O, —, —, 5T).$$

Deze figuur wordt afgeleid uit fig. 3 door de grenslichamen van hoekpuntsafkomst, d. w. z. de $5T$ afgebeeld als de trapezia (12, 13, 14, 15), (23, 24, 25, 21), enz. van $S(5)$ zoo naar het middelpunt te verplaatsen, dat de tien oorspronkelijke ribben, d. w. z. de vijf ribben (12, 21), (23, 32), enz. en de vijf ribben (52, 25), (13, 31), enz. verdwijnen. Zooals men gemakkelijk bewijst, druischen deze twee voorwaarden niet tegen elkaar in; immers, als men het trapezium (12, 13, 14, 15) stil laat liggen en van de twee nabij gelegene trapezia (21, 23, 24, 25), (51, 52, 53, 54) het eerste een rechtlijnige translatie 21, 12, het tweede een rechtlijnige translatie 51, 15 laat ondergaan, vallen de punten 52 en 25 in het snijpunt der projecties (12, 14), (13 15) samen. Zoo ontstaat dan de eenvoudige fig. 17, waarbij de begrenzende veelhoek een vijfhoek is met zijde d, van tegengestelde orientatie met fig. 1^a. In fig. 17 vormen de zes punten, waar het cijfer 1 ontbreekt, de hoekpunten van een O van lichaamsafkomst, de vier punten, waar de 1 optreedt, de hoekpunten van een T van hoekpuntsafkomst, enz.

$$ce_1e_2\, S(5) — (30, 60, 40, 10) — (5tT, —, —, 5tT).$$

Deze figuur wordt afgeleid uit fig. 11 door de $5tT$ van hoekpuntsafkomst zoo naar het middelpunt te verplaatsen, dat de tien prisma's P_3 van ribbeafkomst verdwijnen. Daarbij verdwijnen dan de drietallen opstaande ribben dier prisma's, d. w. z. deze prisma's herleiden zich tot saamgevallen grensvlakken. Hieruit volgt dan echter tevens, dat de tO van lichaamsafkomst door het verdwijnen dier ribben tot tT worden gereduceerd; zoo herleidt zich, in het geval van fig. 12, het vierkant (532, 352, 354, 534) door het samenvallen der punten 532, 352 en der punten 354, 534 tot een ribbe van de richting (532, 534) en gaat de zeshoek (523, 253, 235, 325, 352, 532) in een driehoek over, terwijl de aangrenzende zeshoeken niet van vorm veranderen, enz. Zoo ontstaat dan fig. 18, waar bij elk hoekpunt drie cijfers staan, waarvan de volgorde van eerste en tweede onverschillig is, wijl bijv. 345 uit de samenvalling der punten 345 en 435 van fig. 11 ontstaan is. In deze teekening zijn de onveranderd gebleven tT van hoekpuntsafkomst herkenbaar aan de eigenschap, dat bij de

atige p

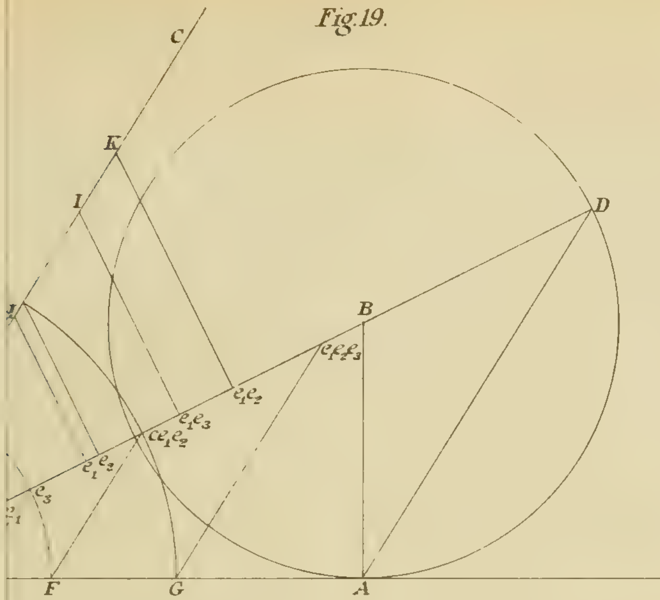
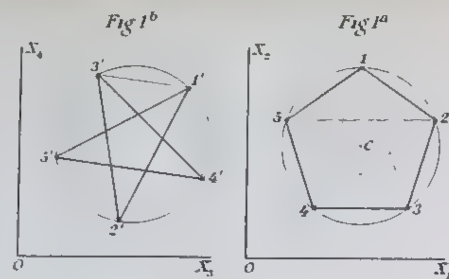
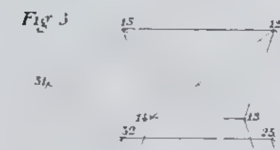
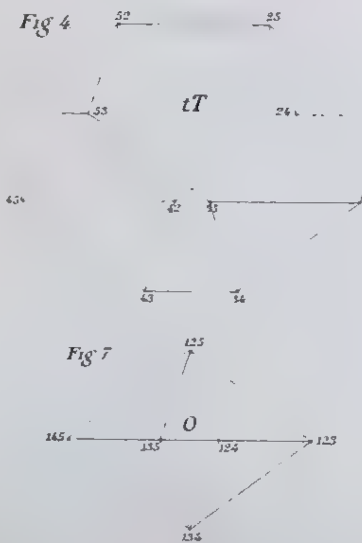
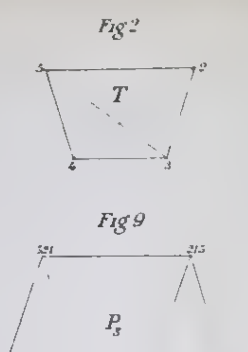
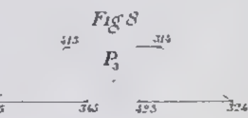
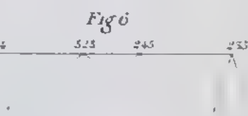
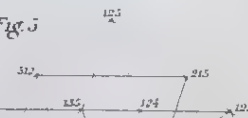
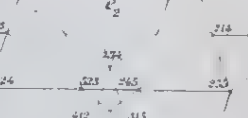
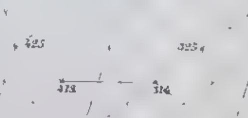
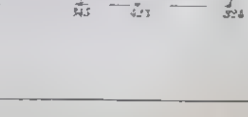
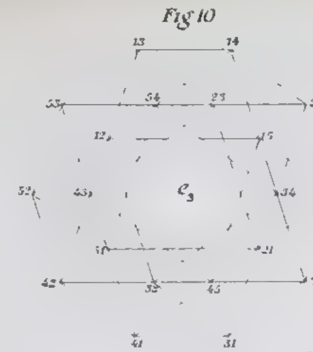


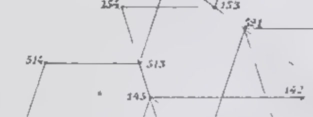
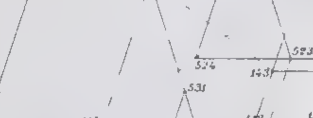
Fig.16.

$e_1e_2c_3$

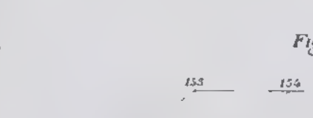
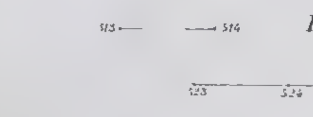
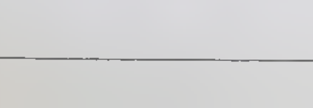
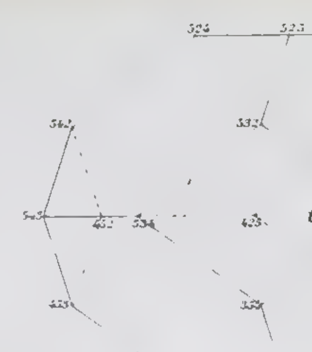
1523 1524 1253 1254
5124 2153 2154
1534 1243 1234
5214 2513 2514
5134 2143 2134
234 1423 1354 1245 1324 1235
2145 2135
2543 5234 2534
1352 1425 1325
5314 2413 2314
4123 3154 3124
5324 2453 2354
1432 1342 1425 1345
4213 3514 2415 3214 2315
3241 3231 2541 2521 3125
3152 4125
4253 3524 3254
3512 4215 3215
5321 2451 2351
4135 3142 3145
2435 2345
4251 3521 2431 3251 2341
3524 234 4235 T 3245
3412 4315 3415
3541 4231 S 3241
3452 4325 R 3425
P Q
4351 3451 4321 3421

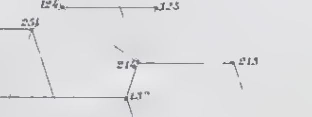
235 324 235 324 123 324

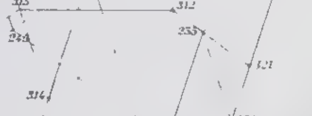
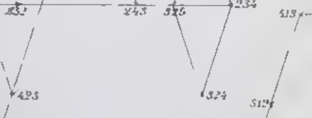
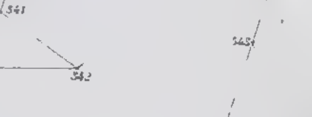
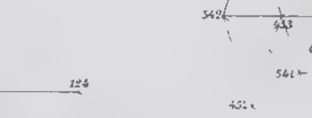












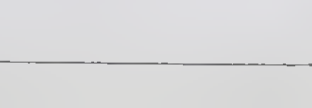
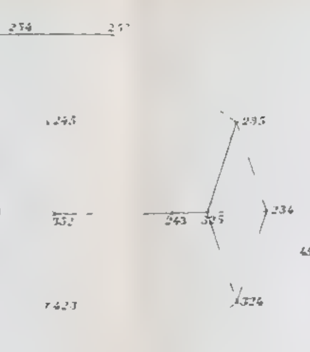
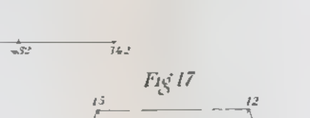
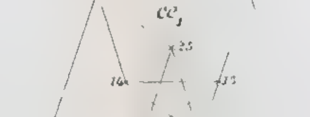
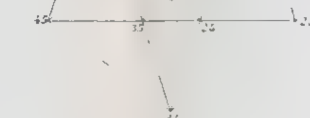
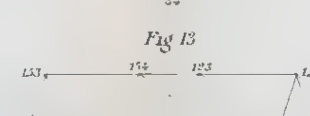
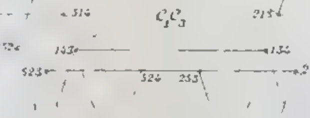
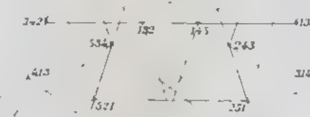
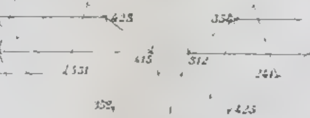
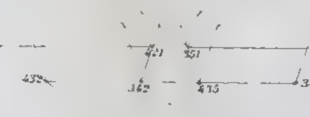
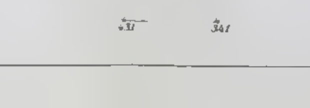
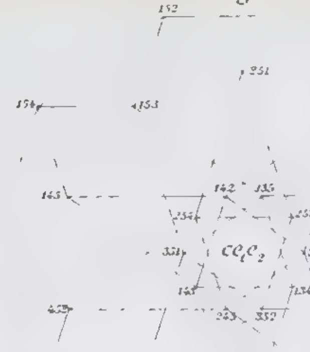



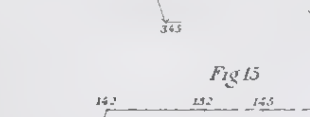
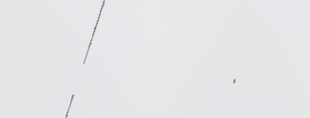
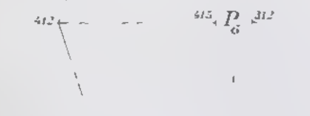
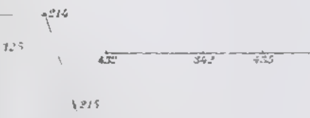
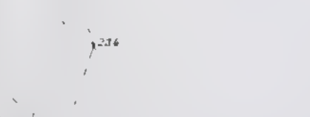
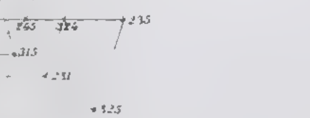
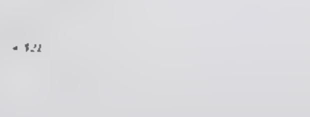
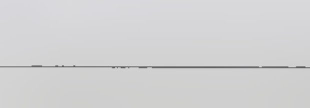
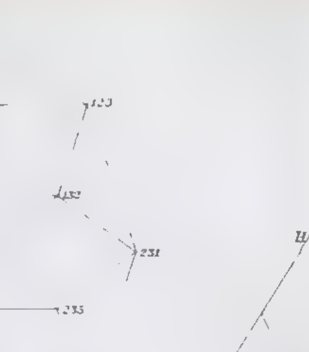
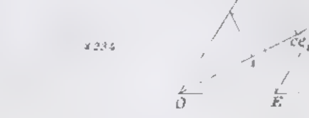
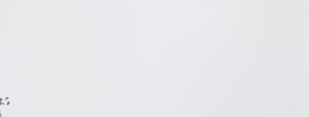
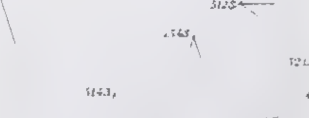
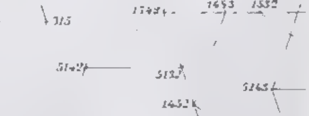
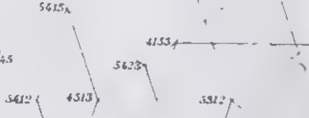
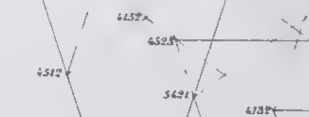
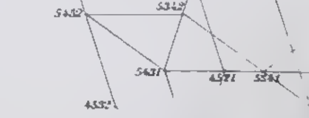
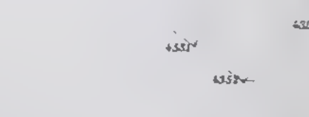
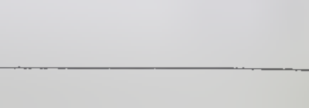


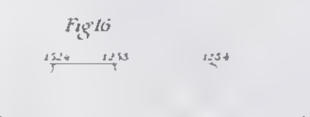
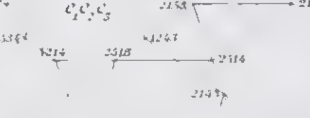





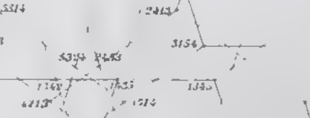
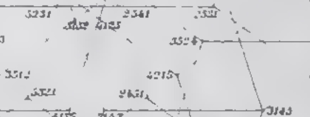
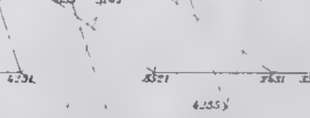
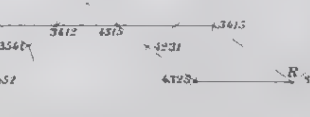
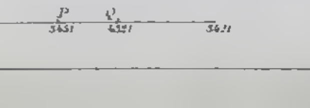


hoekpunten van elk een zelfde cijfer onder de eerste twee voorkomt, terwijl de vijf andere tT van lichaamsafkomst in projectie symmetrisch liggen met deze ten opzichte van het middelpunt.

Het mag nog worden opgemerkt, dat het middelpunt der figuur ook gevonden kan worden door het tT van fig. 4 tweemaal te teekenen en deze twee tT met een verschil van 36° in orientatie zoo op elkaar te leggen, dat ze in projectie een zeshoek gemeen hebben.

De grensveelhoek is een regelmatige tienhoek met zijde d. De figuur is centraal symmetrisch even als het polytoop zelf. De hoekpunten vertoonen zich in drie kransen van drie regelmatige tienhoeken.

5. Hoewel hiermee het voorgestelde doel is bereikt, bevat de plaat nog een nieuwe figuur. In fig. 19 zijn nauwkeurig geconstrueerd de stralen der omgeschreven cirkels van de verschillende projecties en — voor de gevallen, waarbij de grensveelhoek een halfregelmatige tienhoek is, — ook de zijde van den in den omcirkel beschreven regelmatigen vijfhoek. Hierdoor is de moeite, verbonden aan het zuiver construeeren der figuren, tot een minimum teruggebracht.

Deze figuur zal wel duidelijk zijn, als we nog opmerken, dat OA in uiterste en middelste reden verdeeld is, op OB van O af de stralen der omcirkels, op OC evenwijdig aan AD van O af de zijden der in de omcirkels der halfregelmatige tienhoeken beschreven regelmatige vijfhoeken staan. Verder zijn OE en FG aan z, OF en EG aan d gelijk, terwijl in verband met fig. 16

$$OH = QS, \quad OI = QT, \quad OK = PT$$

is en de punten e_1, e_1e_3, e_1e_2 op OB verkregen zijn door uit H, I, K loodlijnen op OB neer te laten. Eindelijk zijn Ee_3, Fce_1e_2 en $Ge_1e_2e_3$ evenwijdig aan AD.

Groningen, 7 Maart 1911.

Plantkunde. — De Heer S. H. Koorders, Correspondent der Afdeeling te Buitenzorg, zendt eene mededeeling in: „*Enkele waarnemingen over eenige nieuwe en minder bekende gevallen van tropische Leguminosen met mechanisch-prikkelbare bladeren.*"

Inleiding. De hieronder beschreven waarnemingen werden van 30 Januari tot 13 Februari 1911 te Buitenzorg in den Botanischen tuin, gedeeltelijk aan oudere exemplaren, gedeeltelijk aan jonge potplanten gedaan. Hoewel mij door andere werkzaamheden de noodige tijd en gelegenheid ontbreken om deze gevallen gedetailleerd te bestudeeren, schijnt het mij nuttig om de door mij gedane waar-

nemingen, hoe onvolledig die ook zijn, thans in het licht te geven, want uit de hier te mijner beschikking staande literatuur meen ik te moeten opmaken, dat het voorkomen van mechanisch-prikkelbare bladeren bij de door mij onderzochte soorten òf nog geheel onbekend is, òf dat over de prikkelbaarheid van die soorten althans in Buitenzorg nog geen waarnemingen gedaan zijn.

§ 1. Albizzia stipulata Benth. — De eerste waarneming over snelle en duidelijke prikkelbewegingen der blaadjes (foliola) na krachtig tikken, werd op 30 Januari jl. om half zes des namiddags het eerst door mijne vrouw en mij aan een ongeveer 1 meter hooge potplant gedaan. Binnen 5 minuten na het tikken op den stam vouwden zich alle blaadjes van het jongste blad naar boven toe dicht tegen elkander, terwijl de blaadjes der oudere bladeren (die bij deze soort dubbel-fijn-gevind zijn) zich duidelijk schuin naar boven vouwen. Bij begin van de proefneming waren alle blaadjes ongeveer vlak uitgebreid, terwijl 5 minuten na de prikkeling de jongste bladeren den slaapstand van 's nachts hadden aangenomen.

Toen wij den volgenden dag om 7 uur 's morgens met andere potplanten derzelfde soort deze proef herhaalden, vertoonden wel is waar binnen 5 minuten na krachtig tikken alle jongste blaadjes duidelijke prikkelwerking maar de oudere blaadjes vouwden zich slechts nauwmerkbaar naar boven, terwijl de jongste blaadjes zich alleen bij zeer sterk schudden en tikken zoo ver naar boven toe om vouwden, dat bijna de slaaptoestand ingenomen werd.

Hier zij nog aangestipt, dat de door tikken geprikkelde blaadjes niet alleen eene beweging naar boven toe uitvoeren, maar ook ten opzichte van de secundaire bladstelen een schuinen stand innemen, en wel zoodanig, dat de oppervlakten der blaadjes ongeveer parallel blijven.

De soortdeterminatie der proefplanten is door mij geverifieerd en juist bevonden.

§ 2. Poinciania regia Bojer. — Bij deze in Java niet zelden als sierboom gecultiveerde soort werd de tot dusver onbekend gebleven hooge mate van prikkelbaarheid ten opzichte van sommige mechanische prikkels (o.a. tikken en schudden) het eerst door mij op 1 Februari j.l. bij eenige in den Buitenzorgschen Hortus gekweekte zeer jonge potplanten waargenomen. Toen ik op genoemden datum tusschen 8 en 9 uur des morgens bij eenige potplanten zacht tegen den stam tikte, voerden alle blaadjes binnen enkele minuten sterk opvallende prikkelbewegingen uit, terwijl bij de niet geprikkelde

potplanten alle bladeren (die bij deze soort dubbel-fijn-gevind zijn, in de normale, vlak uitgebreide dagpositie bleven.

Nadat de geprikkelde planten eenige uren lang met rust gelaten waren, had zich de prikkelwerking bij alle blaadjes, althans uiterlijk, geheel hersteld. Ik wil trachten om aan de hand van eenige eenvoudige prikkelproeven met een jonge potplant van Poinciania de snelle en zeer eigenaardige, samengestelde bewegingen te beschrijven, die de blaadjes daarbij uitvoeren,

De proefplant is ongeveer 25 cm. hoog en heeft 5 geheel ontplooide bladeren. Deze zijn dubbel-even-gevind en (bij deze jonge potplant) 5—7 jukkig. De vinnen hebben 7—12 paar tegenoverstaande, langwerpige, kale, ongelijkbreede, zeer kortgesteelde, aan den voet scheve, aan den top afgeronde of uitgerande, boven donker groene, beneden zeer bleekgroene, ongeveer 1 centimeter lange foliola. De bladsteel is 3—6 cm. lang. De steeltjes der foliola zijn $^{1}/_{2}$ millimeter lang, tamelijk dun, bijna onbehaard, met kleine bladgewrichten. De bladsteel en de algemeene bladspil zijn bijna kaal of zeer kort behaard. Beide zijn, ook na prikkeling, nagenoeg horizontaal. Over dag zijn in ongeprikkelden toestand alle blaadjes steeds zoodanig geplaatst, dat de middennerf van elk blaadje nagenoeg loodrecht staat op de secundaire bladspil, terwijl de bladschijf normaal vlakhorizontaal uitgebreid is. Dientengevolge liggen in ongeprikkelden dagtoestand alle blaadjes nagenoeg in een horizontaal vlak.

Wat de prikkelwerkingen aangaat, die op 4 en 5 Februari j.l. bij de bovenbedoelde proefplant van Poinciania regia door mechanische prikkels (schudden en tikken) te voorschijn geroepen werden, zij op plaat 1 en 2 gewezen en voorts op de volgende waarnemingen.

Platenverklaring van Poinciania regia.

Plaat 1. De bovenbedoelde potplant in ongeprikkelden toestand om 9.40 des voormiddags op 5 Februari 1911 gephotographeerd.

Plaat 2. De in plaat 1 afgebeelde plant, 5 minuten later (9.45 v. m. nadat deze door krachtig schudden geprikkeld is. Het uiterlijk van de plant is binnen 5 minuten tengevolge van de mechanische prikkelwerking geheel veranderd en dit valt het meeste op indien men de plant (Plaat 2) van boven beschouwt. Door de prikkeling hebben de blaadjes in de eerste plaats een rotatiebeweging van 60—90 graden rondom hun horizontale lengteas uitgevoerd, met het gevolg, dat de linker helft van elk blaadje schuin naar omlaag en de rechter helft schuin naar omhoog gekeerd is. In de tweede plaats voeren de blaadjes tegelijkertijd een andere prikkelbeweging uit.

Van alle blaadjes beweegt zich de top namelijk nagenoeg tegelijkertijd, of althans bij alle blaadjes korten tijd na elkander, zijdelings in horizontale richting zoodanig, dat tengevolge van deze tweede beweging de middennerf der blaadjes, die oorspronkelijk een rechten hoek met de secundaire bladspil vormde, thans daarmede een spitsen hoek maakt. Na die gecombineerde, binnen 5 minuten uitgevoerde prikkelbeweging staan alle blaadjes kamradachtig schuin opwaarts, terwijl daarbij de 2 blaadjes van elk blaadjes-paar, tengevolge van den schuinen stand van de middennerf, in den vorm van de letter V en met hunne oppervlakten alle nagenoeg parallel geplaatst zijn.

Verdere waarnemingen over de bovenbedoelde, op 5 Februari gephotographeerde potplant van Poinciania regia.

5 *Februari*, 4.30 *n.m.* — De plant heeft zich uiterlijk geheel van de mechanische prikkeling (van 9 uur 40—45 min. v.m.) hersteld en alle blaadjes zijn wederom in een horizontaal vlak uitgespreid, terwijl daarbij de middennerf van elk blaadje weder een rechten hoek maakt met de secundaire bladspil.

5 *Februari*, 8.45 *des avonds*. — De plant staat buiten op een beschutte plaats. Geen regen. Geen wind. Er is sedert ongeveer 2 uren donder. Alle blaadjes hebben de hoogst karakteristieke slaappositie ingenomen. Alle blaadjes zijn namelijk 's nachts met den top loodrecht naar omlaag gericht en daarbij zijn de tegenover staande blaadjes met hunne bovenvlakte twee aan twee tegen elkander aan gedrukt, terwijl de aan dezelfde zijde van de secundaire bladspil gelegen blaadjes min of meer dakpansgewijze met de randen over elkander liggen. Hierbij staat de middennerf der blaadjes loodrecht of min of meer schuin op de secundaire bladspil, terwijl deze laatste met alle blaadjes nagenoeg in één enkel vertikaal vlak geplaatst zijn. Uit een vergelijking van de slaappositie der Poinciania-bladeren met den stand, die binnen 3 minuten de door krachtig schudden of tikken geprikkelde blaadjes innemen blijkt, dat in dit laatste geval de prikkelbeweging ongeveer de helft bedraagt van de beweging, die bij den periodischen overgang van dag- in nachtpositie ongeveer in 1 of $1^1/_2$ uur ten uitvoer gebracht wordt.

7 *Februari*, 1 *uur n.m.* — Bewolkt. Geen wind. — Alle blaadjes bevinden zich in ongeprikkelde vlakuitgebreide dagpositie. — Ongeveer 3 minuten nadat ik met een potlood zacht op den bladsteel en op de gemeenschappelijke bladspil van het bovenste blad getikt had,

hadden alle blaadjes van het mechanisch-geprikkelde blad de vroeger beschreven „prikkel-positie" aangenomen, evenwel had zich deze prikkeling oogenschijnlijk niet op de overige bladeren overgeplant. Tenminste ook na een kwartier vertoonden deze laatste nog geen prikkelbewegingen en stonden alle blaadjes nog vlak uitgespreid, terwijl toen nog alle blaadjes van het geprikkelde blad zich in de beschrevene, hoogst karakteristieke „prikkel-positie" bevonden.

7 *Febr.*, 4 *uur n.m.* — Bewolkt. Geen wind. — Alle bladeren, ook het 3 uren te voren mechanisch-geprikkelde blad, waren vlak uitgebreid en vertoonden geen sporen meer van de prikkeling van 1 uur namiddags.

7 *Febr.* 7 *uur 's avonds.* — Het is sedert $^1/_2$ uur donker geworden De bladeren bevinden zich bijna in de slaap-positie. Alleen bij het bovenste, jongste blad zijn de blaadjes met het bovenvlak paarsgewijze vast tegen elkander gedrukt. Bij de overige, iets oudere bladeren liggen de blaadjes wel bijna, maar toch nog niet vast tegen elkander aangedrukt. Voorts blijkt, dat het sluiten der blaadjes acropetaal aan de secundairspillen plaats heeft.

11 *Febr.* 2 *uur n.m.* — De zich thans in ongeprikkelde dagpositie bevindende proefplant (thans met vlak uitgespreide bladeren) wordt voorzichtig, zonder schudden, in een gesloten kast geplaatst.

Idem 4 *uur namidd.* — Alle bladeren vertoonen het voor de „prikkel-positie" eigenaardige uiterlijk, maar geen enkel blad vertoont de „slaap-positie". Dit laatste was ook niet het geval bij een op een anderen datum overdag 5 uur lang herhaald oponthoud in de donkere kamer. Ook in dit laatste geval vertoonden alle bladeren, het zonderlinge kamradachtige, voor de „prikkelingspositie" eigenaardig uiterlijk, met schuinopstaande, Г-vormig geplaatste blaadjes, terwijl toch bij geen enkel blad de blaadjes naar omlaag tegen elkander aangedrukt waren, zooals dat bij de periodische wisseling van dag- en nachtpositie binnen $^1/_2$ $1^1/_2$ uur plaats heeft.

Idem 4.5 *namidd.* — De plant wordt voorzichtig uit de donkere kamer naar buiten, in het volle licht overgebracht.

Idem 5 *uur namidd.* — De 3 bovenste (jongste) bladeren hebben zich van de prikkeling geheel hersteld en zijn thans weder alle vlak uitgebreid. Alleen de 2 onderste (oudste) hebben zich slechts gedeeltelijk hersteld.

Ten slotte zij nog vermeld, dat uit een eenvoudige verbrandingsproef, waaraan een andere Poinciania proefplant onderworpen werd, bleek, dat de prikkel die door verbranding (met een lucifer) van een of meer blaadjes teweeggebracht werd, zich niet op de aangrenzende blaadjes voortplantte en zulks niettegenstaande deze soort voor

mechanische prikkels (door schudden) zeer gevoelig gebleken is.

Voorts zij nog aangestipt, dat de niet kunstmatig geprikkelde contrôle-proefplant, die steeds buiten op een beschutte plaats bleef, den geheelen dag steeds vlak uitgespreide bladeren vertoonde. De soort determinatie van deze biologisch hoogst interessante soort is door mij geverifieerd en juist bevonden.

§ 3. Calliandra spec. — Bij een in de kweekerij in den Buitenzorgschen Hortus onder den tuinnaam *Calliandra hamata* (blijkbaar een schrijffout voor *haematocephala* Hassk.) gekweekte, zeer jonge potplant werd op 5 Februari om 7.30 voormiddags een prikkelingsproef genomen door met een potlood krachtig tegen het stammetje te kloppen.

Binnen ongeveer 3 minuten hadden zich de blaadjes van het bovenste (jongste) blad gesloten, terwijl de overige bladeren slechts onduidelijk op den prikkel reageerden en terwijl bij alle ongeprikkeld gelaten exemplaren alle bladeren (ook de jongste) toen nagenoeg vlak uitgebreid waren.

§ 4. Calliandra portoricensis Benth. — Een in den Hortus Bogor. onder den door mij juist bevonden genoemden tuinnaam in tuinvak XV. J. (A. XIV) onder Nummer 6 gekweekte, ongeveer 3 meter hooge heester met dubbel-fijn-gevinde bladeren.

Toen ik op 2 Februari jl. in den namiddag om kwart vóór zes door krachtig schudden een prikkelingsproef nam, bevonden zich nog alle bladeren in vlak-uitgespreide dag-positie. Dadelijk na het schudden vouwden zich de blaadjes der geprikkelde takken naar boven en legden zich vlak tegen elkander in de voor die soort typische slaap-positie. Intusschen bleven de bladeren der ongeprikkeld gelaten, niet geschudde twijgen vlak uitgespreid. Toen ik eenige dagen achter elkander ongeveer $^1/_2$—1 uur vóór zonsondergang deze proef herhaalde, verkreeg ik dezelfde resultaten. Evenwel vertoonde dezelfde proefplant des voormiddags om 7 uur, ook bij zeer krachtig schudden, slechts relatief zwakke prikkelbewegingen, terwijl in dat geval, de slaap-positie door geen enkel blad ingenomen werd. Van deze soort staan in den Hortus Bog. ook nog 2 exemplaren onder No. 1 en 1*A* in tuinvak I H.

§ 5. Adenanthera microsperma Teijsm. & Binn. — Een onder dezen naam, in vak I B onder Nummer 49 in den Hortus Bogor. gekweekte boom. Op 5 Februari jl. om 9 uur voormiddag bleek mij, dat de bladen (die bij deze soort dubbel-gevind zijn),



Poinclana regia Bojer. — Die junge Pflanze ungereizt in der Tagesstellung, um 9^{40} Vormittags am 5 Februar 1911.



Poinciana regia Bojer. abgebildete Pflanze 5 Minuten nachher, in dem durch Erschüterung gereizten Zustande.

althans de jongere bladeren, nogal duidelijke, maar toch zwakke prikkelbewegingen, na krachtig schudden der takken, uitvoerden. De aard dezer bewegingen herinnerde aan het voor *Poinciania* door mij beschreven type, maar bij *Adenanthera* is de beweging veel kleiner. De soortdeterminatie is door mij geverifieerd en voor zoover het aanwezige materiaal toeliet, juist bevonden,

§ 6. Tetrapleura Thonningii Benth. — Een onder Nummer 14 in tuinvak I.G. in den Hortus onder genoemden naam gekweekt jong, ongeveer 1 M. hoog boompje. De bladeren zijn dubbel-gevind, en herinneren aan Adenanthera. Om 7 uur voormiddag op 5 Februari jl. werd de plant krachtig geschud. Binnen enkele minuten vertoonden de jongere bladeren, die te voren nog evenals de oudere bladeren, vlak uitgebreid waren, duidelijke prikkel-bewegingen overeenkomstig het Poinciania-type, maar veel minder sterk.

§ 7. Schrankia hamata Hb. & Bpl. — Een in den Buitenzorgschen Hortus onder genoemden door mij juist bevonden naam in tuinvak A XXV der Leguminosen-kruiden-afdeeling onder Nummer 2 gekweekte halfheester met zeer fijn-dubbel-gevinde bladeren. Niet slechts des namiddags, maar ook des voormiddags reageerden alle bladeren der mechanisch (door schudden) geprikkelde twijgen bijna even snel als bij Mimosa pudica.

Buitenzorg, 12 Februari 1911.

Scheikunde. — De Heer A. W. K. de Jong, Correspondent der Afdeeling te Buitenzorg, zendt eene mededeeling in getiteld: „*Inwerking van zonlicht op allokaneelzuur*".

Het is reeds eenigen tijd geleden (Ber 35, 2908 [1902]) dat door Riiber gevonden werd, dat het gewone kaneelzuur in vasten toestand door de inwerking van het zonlicht overgaat in α-truxillzuur. Een aantal andere verbindingen, welke een vierring bezitten, zijn op overeenkomstige wijze verkregen.

Onder de splitsingszuren van de coca-alkaloïden komt, behalve het α-truxillzuur, ook nog een structuurisomeer, het β-truxillzuur, voor. De mogelijkheid scheen mij groot, dat deze verbinding uit het allokaneelzuur zou ontstaan, welk zuur toch ook onder de splitsingszuren altijd voorkomt.

Het allokaneelzuur, dat ik voor dit onderzoek gebruikte, was bereid uit de splitsingszuren; het smolt bij 41°-42°, het smeltpunt

van het isokaneelzuur van ERLENMEYER. In petroleumaether en ook in gewonen aether was het gemakkelijk oplosbaar. De stof werd in een weinig aether opgelost en deze oplossing in een glazen schaal uitgegoten, waardoor het zuur in mooie kristallen uitkristalliseerde.

Na 17 ochtenden belichten, in de volle zon, werd onderzocht welke verandering was ingetreden.

Dat de stof niet dezelfde was gebleven, was duidelijk te zien, daar zij uit een geheel ondoorschijnende massa bestond, terwijl de oorspronkelijke kristallen mooi doorschijnend waren.

Zij vertoonde geen zuiver smeltpunt; bij 95° werd zij iets week om bij ongeveer 165° geheel te smelten. In aether loste slechts een deel op. Het onopgeloste smolt even boven 200° (β-truxillzuur smelt bij 206°). In ammoniak opgelost gaf het met bariumchloride een sterk neerslag. Het zuur hieruit afgezonderd smolt bij 206°; het smeltpunt bleef, na vermenging met β-truxillzuur, uit de cocazuren afgezonderd, onveranderd.

Uit de aetherische oplossing werd nog een hoeveelheid β-truxillzuur verkregen en verder α-truxillzuur, gewoon kaneelzuur en een spoor olie. Allokaneelzuur werd niet gevonden.

In 't geheel werden verkregen 0.64 gr. β-truxillzuur, 0,1 gr. α-truxillzuur en 0.2 gr. kaneelzuur. Het α-truxillzuur is naar alle waarschijnlijkheid uit het gewone kaneelzuur ontstaan. Of het β-truxillzuur uit 2 moleculen allokaneelzuur of uit één molecule allo- en één molecule gewoon kaneelzuur (uit allokaneelzuur gevormd) ontstaat, zal nagegaan worden.

Physiologie. — De Heer G. GRIJNS, Correspondent der Afdeeling te Weltevreden, zendt eene mededeeling in: *„Het doorlatingsvermogen van onder physiologische voorwaarden verkeerende bloedlichaampjes in het byzonder voor alkali- en aardalkalimetalen."*

De Heeren HAMBURGER en BUBANOVIĆ verwijten mij in hun mededeeling in de zitting van 25 Februari, dat ik in mijn kritiek (Zittingsverslag 24 Sept. 1910 bl. 476) geen rekening gehouden zou hebben met het feit, dat bij het toevoegen van water of NaCl het oorspronkelijk volume weer voor de analysen gebruikt werd. Deze beschuldiging nu is onjuist. De heeren H. en B. schreven in hunne mededeeling van 25 Juni 1910 bl. 217: *„Om dit op doelmatige wijze te bereiken, werd een zekere hoeveelheid bloed gecentrifugeerd, het serum voor een deel verwijderd, met de noodige hoeveelheid NaCl of water vermengd, om daarna met het oorspronkelijke bloedresidu te*

worden samengevoegd en innig vermengd." Dit leek mij volkomen duidelijk en rationeel. Ik heb daar op afgaande de verdunning door het water op de geheele hoeveelheid bloed berekend. Thans schrijven de Heeren H. en B. dat zij zooveel van het met water of met NaCl vermengde serum terug hielden, dat na vermenging met het residu het oorspronkelijk volume werd verkregen. Dus deden zij het anders dan zij het beschreven. Ik heb daarom aan hun verlangen voldaan om met dit nieuwe gegeven mijne berekeningen te herhalen.

Thans moeten wij in de proeven met water de hoeveelheid van een bestanddeel van het bloed, dat in het mengsel aanwezig moet zijn, niet berekenen door de totale hoeveelheid te vermenigvuldigen met de breuk, die aangeeft in welke verhouding het geheel verdund werd; maar moeten wij 1/11 van de hoeveelheid, die in het serum aanwezig was, aftrekken van die totale hoeveelheid. Immers er wordt alleen van het serum wat afgenomen, en aan het einde van de handeling is op 10 deelen van het nog aanwezige serum 1dl water toegevoegd, zooals ook uit het op bl. 1115 gegeven voorbeeld volgt.

Daar toevoeging van 0,2 $^0/_0$ NaCl aan een serum het volumen nog niet met 0,1 $^0/_0$ vermeerdert, kan de verwaarloozing daarvan hoogstens een verschil van 1 in de derde decimaal geven. Voor de proeven met toevoeging van NaCl verandert dus door de nieuwe berekening het resultaat niet.

Voor die met toevoeging van water gaat bij KCl het verschil terug van 0,118 G. tot 0,0596 G. Voor NaCl stijgt het echter van 0,292 G. tot 0,447 G. en voor Cl van 8,5 op 10 cM^3 1/10 Norm AgCl-oplossing.

Ik vraag mij af, of de heeren de berekeningen, die zij mij opdroegen, wel zelven hebben uitgevoerd.

Scheikunde. — De Heer VAN DER WAALS biedt eene mededeeling aan van den Heer A. SMITS: „*Over teruglóopende smeltlijnen*". (Tweede mededeeling).

(Mede aangeboden door den Heer HOLLEMAN).

Inleiding.

In mijn eerste mededeeling over dit onderwerp[1]) heb ik een aanvang gemaakt met de besprekingen der teruglóopende smeltlijnen in het stelsel $H_2O—Na_2SO_4$, welke uiteenzetting thans zal worden aangevuld, en in een enkel punt verbeterd.

Ter bereiking van meerdere strengheid in het betoog wil ik de vergelijking van de smeltlijn onder den wisselenden dampdruk thans

[1]) Verslagen Koninkl. Akad. van Wetenschappen 25 Sept. (1909) p. 294.

afleiden uit de differentiaalvergelijkingen door VAN DER WAALS voor twee phasen evenwichten in een binair stelsel opgesteld.

Kombineeren wij de volgende twee verg.:

$$v_{SL}dp = (x_S - x_L)\left(\frac{\partial^2\zeta}{\partial x^2_L}\right)_{PT} dx_L + \eta_{SL}dT \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

en

$$v_{GL}dp = (x_g - x_L)\left(\frac{\partial^2\zeta}{\partial x^2_L}\right) dx_L + \eta_{GL}dT \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

d. w. z. zoeken wij de snijding van de twee vloeistofoppervlakken, dan krijgen wij een verg. voor het driephasenevenwicht $S + L + G$ Is het ons nu, zooals hier, te doen om de verg. van $\frac{dx_l}{dt}$, dan elimimineeren wij $\frac{dp}{dt}$, welke grootheid voor het evenwicht tusschen vloeistof en damp, in het onderstelde geval, gelijk is aan die voor het evenwicht tusschen vast en vloeistof.

Uit de verg. (1) en (2) volgt dus,

$$\frac{x_S - x_L}{v_{SL}}\left(\frac{\partial^2\zeta}{\partial x^2_L}\right)_{PT}\frac{dx_L}{dT} + \frac{\eta_{SL}}{v_{SL}} = \frac{x_g - x_L}{v_{gL}}\left(\frac{\partial^2\zeta}{dx^2_L}\right)_{PT}\frac{dx_L}{dT} + \frac{\eta_{gL}}{v_{gL}}$$

of

$$\frac{dx_L}{dT} = \frac{1}{\left(\frac{\partial^2\zeta}{\partial x^2_L}\right)_{PT}} \frac{\eta_{gL}v_{SL} - \eta_{SL}v_{gL}}{(x_S - x_L)v_{gL} - (x_g - x_L)v_{SL}}$$

schrijven wij tenslotte in plaats van de entropieafname de warmte-ontwikkeling, gedeeld door de absolute temperatuur, dan krijgen wij de verg. die bij de verdere discussie zal worden toegepast.

Daar wij nu deze verg. wenschen toe te passen tot temperaturen, waarbij kritische verschijnselen optreden verdient het aanbeveling in plaats van v_{sL} en w_{sL} te schrijven v_{sf} en w_{sf}, zoodat de verg. wordt als volgt:

$$T\frac{dx_L}{dT} = \frac{1}{\left(\frac{\partial^2\zeta}{\partial x_L{}^2}\right)_{PT}} \frac{w_{gL} \cdot v_{sf} - w_{sf} \cdot v_{gL}}{(x_s - w_L)\, v_{gL} - (x_g - x_L)\, v_{sf}} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

Wat nu het teeken van de grootheden v_{sf} en w_{sf} aangaat moet gewezen worden op het verband dat aangegeven wordt door de betrekking:

$$w_{sf} = \left[p + \left(\frac{\partial\varepsilon_f}{\partial v}\right)_{Tx}\right] v_{sf} + (\varepsilon_{sf})_v \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

waarin $(\varepsilon_{sf})_v$ beteekent het energie-verlies dat optreedt, wanneer 1 gr. mol. van de vaste phase in een oneindig groote hoeveelheid

van de koëxisteerende fluïde phase oplost; terwijl het volume konstant blijft.

Van deze grootheid kan gezegd worden dat zij over het algemeen negatief is, en dat dus bij genoemd proces geen energie-verlies, maar een energie-toename plaats vindt, en dat deze negatieve waarde over 't algemeen zóó groot is, dat zij den eersten term van het tweede lid van verg. (4), dat meestal negatief is maar ook positief kan zijn, verre overtreft, zoodat w_{sf} negatief is.

Toch is dit niet *altijd* het geval. In de eerste plaats kan bij het oplossen van de vaste phase een exotherme chemische reactie verloopen, waardoor de energie bij konstant volume niet *toe-*, maar *afneemt* zoodat $(\varepsilon_{sf})_v$ positief wordt, en wanneer dan deze term de negatieve waarde van den eersten term overtreft is w_{sf} positief.

Daar het hier een exotherme reactie geldt, zal het chemisch evenwicht bij temperatuurverhooging in de endotherme richting worden verschoven, waardoor $(\varepsilon_{sf})_v$ minder sterk positief en ten slotte weer negatief worden kan. Een gevolg hiervan zal dan dit zijn, dat w_{sf} bij temperatuurverhooging door *nul* gaat, om daarna negatief te worden.

In de tweede plaats kan, zooals VAN DER WAALS Sr. [1]) aantoonde, uit den loop der isopiësten $\left(\frac{\partial v}{\partial x}\right)_P$ worden afgeleid, dat de lijn $v_{sf} = 0$ in de nabijheid van het plooipunt $(L = G + S)$ buiten de connodale treedt. Daar nu buiten de meetkundige plaats $v_{sf} = 0$ deze grootheid negatief is, terwijl zij daar binnen een positieve waarde heeft tot dat de lijn $\frac{\partial^2 \psi}{\partial v^2} = 0$ is bereikt, waar zij tot ∞ aangroeit, om binnen deze laatste meetkundige plaats weer negatief te worden, kunnen wij voorspellen, dat in de nabijheid van het genoemde plooipunt de grootheid v_{sf} *in het stabiele* gebied vrij sterk positieve waarden verkrijgen kan.

In dit geval zal dan de term $\left[p + \left(\frac{\partial \varepsilon_f}{\partial v}\right)_{Tx}\right] v_{sf}$ gaan overheerschen, en ook dit zal aanleiding kunnen geven tot het nul- en vervolgens positief-worden van de grootheid w_{sf}, *maar deze omkeering van teeken is gebonden aan de kritische omgeving, terwijl de in de eerste plaats besproken omkeering alleen mogelijk is, wanneer het oplossingsverschijnsel met een exotherme chemische reactie gepaard gaat.*

Gaan wij na deze inleiding nog eens na, hoe wij de bij het stelsel $H_2O - Na_2SO_4$ waargenomen verschijnselen moeten verklaren.

[1]) Verslagen Kon. Akad. v. Wetensch. 31 Oct. 1903, 439, 28 Nov. 1903, 606.

Beginnen wij met de smeltlijn van $Na_2SO_4 . 10 H_2O$, dan valt er op te merken dat de grootheid v_{sf}, die hier staat inplaats van v_{sl},

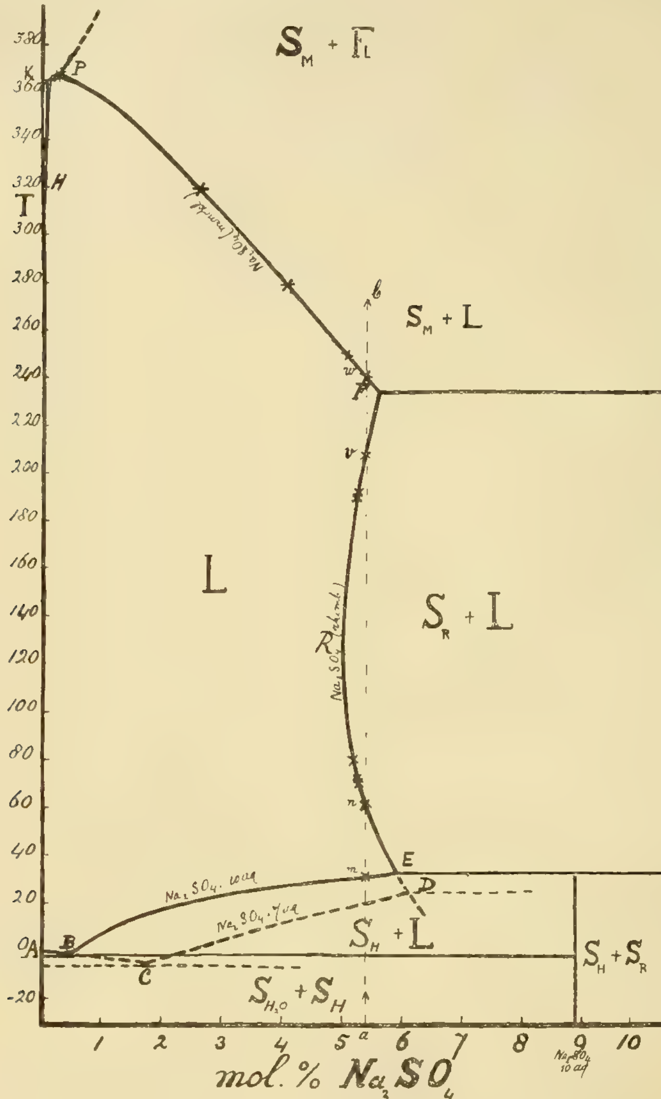


Fig. 1.

negatief is, terwijl w_{gl} en v_{gl} positief zijn, en daar $w_{sf}\, v_{gl} > w_{gl} v_{sf}$ is de teller van verg. (3) positief.

In den noemer is $x_g - x_l$ negatief, maar niettegenstaande dit is de noemer *positief* door de groote waarde van v_{gl}.

Teller en noemer zijn positief, terwijl $\left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x^2{}_l}\right)_{pT}$ in het stabiele gebied positief is, zoodat $T\frac{dx_l}{dt} = positief$.

Bij de overgangstemperatuur van het hydraat $Na_2SO_4 . 10 H_2O$ heeft er snijding plaats van de smeltlijn van dit hydraat en die van het anhydrische zout, en het bijzondere dat zich nu hierbij voordoet is dit, dat de smeltlijn van dit anhydrische zout terugloopt.

Bepalen wij ons nu voorloopig tot de temperatuur van het overgangspunt, dan zijn het hydraat en het anhydrische zout in evenwicht met dezelfde oplossing en met denzelfden damp; w_{sf} heeft dus voor beide vaste stoffen betrekking op dezelfde fluïde phase, en nu is het de vraag of deze grootheid w_{sf} voor het anhydrische zout een ander teeken hebben kan als voor het hydraat.

Het ligt voor de hand aan te nemen, dat de oplossing, die met het vaste hydraat in evenwicht is, gehydrateerde mol. bevat en wanneer dit zoo is, dan zal de grootheid w_{sf} voor het anhydrid sterk van die voor het hydraat kunnen afwijken, want dan zal, zooals reeds werd aangegeven, $(\varepsilon_{sf})_v$ ten gevolge van de chemische reactie positief kunnen worden, waardoor ook w_{sf} een positieve waarde verkrijgen kan.

In dit geval is de teller negatief, terwijl de noemer positief is gebleven, waardoor $T\frac{dx_l}{dT}$ negatief is geworden.

Daar de smeltlijn van het anhydrische zout in het overgangspunt inderdaad teruglooopend aanvangt, zien wij hierin een indirect bewijs voor de aanwezigheid van gehydrateerde moleculen in de hier besproken oplossing.

Nu zien wij verder, dat de smeltlijn van het anhydried zich bij hoogere temperatuur weer naar rechts ombuigt en dus rechtsloopend wordt.

Ook dit liet zich, zooals reeds in de inleiding werd uiteengezet, voorzien, want bij temperatuursverhooging zal de hydratatie afnemen en daarmede zal $(\varepsilon_{sf})_v$ al kleiner en kleiner positief worden, om door nul te gaan en ten slotte weer een negatieve waarde te verkrijgen. Zoo zal dus ook w_{sf} door nul gaan en weer negatief worden, en een gevolg van dit sterker negatief worden zal dit zijn, dat bij een zekere *negatieve* waarde van w_{sf} de teller *nul* wordt en daarmede dus ook $T\frac{dx_l}{dt}$, zoodat de smeltlijn een vertikale raaklijn krijgt.

Boven deze temperatuur is $T\frac{dx_l}{dt}$ weer positief, en het was mogelijk geweest dat, wat het teeken van $T\frac{dx_l}{dt}$ betreft, tot aan het smeltpunt van Na_2SO_4 geen verandering meer was opgetreden. Hebben wij echter, zooals hier, met een stelsel van het type *aether—anthrachinon*

te doen, dan moeten wij het geval krijgen dat reeds in de inleiding is genoemd en bij temperatuursverhooging moet de smeltlijn de plooi ($G = L$) naderen. Maar bij die nadering weten wij, dat v_{sf} door nul gaat en steeds grooter positief wordt, hetgeen ten gevolge heeft, dat ook w_{sf} door nul kan gaan, om daarna voortdurend in positieve waarde toe te nemen.

Uit verg. (4) volgt nu dat w_{sf} nul wordt bij een positieve waarde van v_{sf}. Als v_{sf} dus $= 0$ is, heeft w_{sf} nog een negatieve waarde; op dat oogenblik zijn teller en noemer dus nog pos. Dit is ook nog het geval, wanneer v_{sf} pos., en w_{sf} nog neg. is, doch bij nadering tot het plooipunt neemt v_{sf} steeds in positieve waarde toe, waardoor ook w_{sf} positief wordt, en nu zal bij een zekere positieve waarde van v_{sf}, en daarmede overeenkomende positieve waarde van w_{sf}, de teller $=$ nul worden, waardoor de smeltlijn voor de tweede maal een vertikale raaklijn krijgt.

Boven dit punt gaat $w_{sf} \cdot v_{gL}$ steeds meer den eersten term $w_{gL} \cdot v_{sf}$ overheerschen, terwijl de noemer kleiner wordt, zoodat $T \frac{\partial x_l}{dT}$ steeds grooter negatief wordt, en de smeltlijn dus voortdurend sterker gaat teruglopen, tot dat het plooipunt is bereikt, waarbij teller en noemer $= 0$ worden. Maar daar dan tevens $\left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x_2^2}\right)_{PT} = 0$, zal

$$T \frac{dx_l}{dT} = -\infty \text{ zijn.}$$

Het is hier van belang er even op te wijzen, dat het pos. zijn van w_{sf} bij het kritisch eindpunt p ook nog volgt uit de omstandigheid, dat voor een kritisch eindpunt, waarbij

$$\frac{w_{gL}}{x_g - x_L} \text{ en } \frac{v_{gL}}{x_g - x_L} = 0$$

uit de verg. (1) en (2) volgt, dat

$$T \frac{dp}{dT_{slg}} = T \left(\frac{dp}{dT_{sf}}\right)_x = \frac{w_{sf}}{v_{sf}}$$

of in woorden, dat de lijn voor het evenwicht tusschen vast-fluïde bij konstante x, de driephasenlijn juist in het plooipunt p raakt.

Daar nu in dat punt $T \frac{dT}{dp_{slg}}$ positief is, terwijl ook v_{sf} positief is, volgt hieruit, dat ook w_{sf}, in het punt p, een positieve waarde hebben moet. Ik vermeld dit hier, omdat bij het tweede kritisch

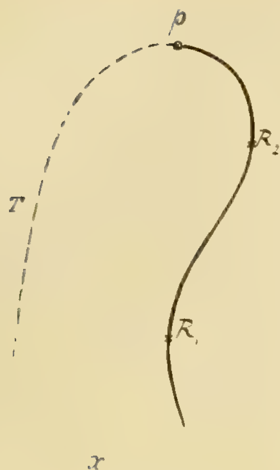


Fig. 2.

eindpunt q, w_{sf} om dezelfde reden meestal negatief is.

Wanneer dus geen andere complicaties waren opgetreden, zou de smeltlijn van Na_2SO_4 een vorm hebben gehad als in fig. 2 schematisch is aangegeven.

De gevonden smeltlijn wijkt hier echter van af, doordat, vóór dat het punt R_2 is bereikt, de rhombische modificatie van Na_2SO_4 is overgegaan in de monokline, waardoor juist een zéér interessant gedeelte van de smeltlijn wegvalt, en reeds beneden het punt R_2 een nieuwe smeltlijn zich aansluit, die direct terug loopt, waaruit blijkt, dat voor de nieuwe modificatie $w_{sf} v_{gL}$ reeds sterker positief is dan $w_{gL} v_{sf}$.

Gaan wij nu over tot het tweede kritische eindpunt q waar eveneens

$$T\left(\frac{dp}{dT}\right)_{SLG} = T\left(\frac{dp}{dT}\right)_{SG} = \frac{w_{sf}}{v_{sf}}$$

dan valt hier direct op te merken, dat wanneer, zooals bij aetheranthrachinon, in q de uitdrukking $T\left(\frac{dp}{dT}\right)_{SLG}$ = negatief is, w_{sf} negatief zal moeten zijn, daar v_{sf} in dit punt stellig positief is. Uit deze omstandigheid, die m.i. de normale is, volgt dus, dat de positieve waarde van v_{sf}, in het punt q, niet toereikend is om ook w_{sf} positief te maken: de meetkundige plaats $w_{sf} = 0$ schijnt dus bij q zich reeds binnen den vloeistoftak der connodale terug getrokken te hebben.

Iets boven het punt q is dus de teller van tweede lid van verg. (3) positief, terwijl ook de noemer positief is, dus

$$T\frac{dx_l}{dT} = \text{positief.}$$

Bij temperatuurverhooging komt hierin geen verandering, terwijl bij daling tot het tweede kritische eindpunt q

$$T\frac{dx_l}{dT} = +\infty \text{ wordt.}$$

Had ook het punt q gelegen op den stijgenden tak van de driephasenlijn, zoodat in q in dit geval $T\frac{dp}{dT}$ = positief geweest zou zijn, dan zouden dus w_{sf} en v_{sf} nog hetzelfde teeken hebben gehad als bij p, maar het zou toch nooit kunnen voorkomen, dat w_{sf} daar

ter plaatse zóó groote positieve waarde had, dat daardoor de teller negatief zou worden.

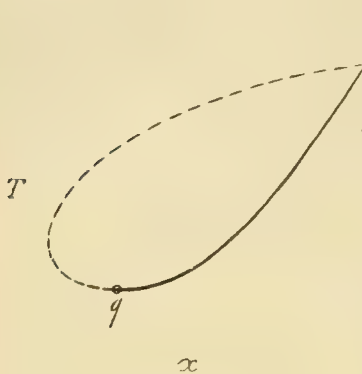


Fig. 3.

Het tweede stuk van de smeltlijn moet dus steeds een vorm hebben, zooals in fig. 3 schematisch is geteekend.

Deze tweede tak van de smeltlijn, die bij het stelsel *aether-anthrachinon* is bepaald, kon bij het hier besproken stelsel $H_2O—Na_2SO$ door gebrek aan geschikt materiaal niet worden nagegaan.

In een volgende mededeeling hoop ik den loop van de smeltlijnen onder konstanten druk te bespreken.

Amsterdam, Mei 1911.

Anorganisch Chemisch Laboratorium der Universiteit.

Natuurkunde. — De Heer Lorentz biedt eene mededeeling aan van Prof. W. Nernst te Berlijn: „*Ueber die Unverträglichkeit des von mir aufgestellten Wärmetheorems mit der Gleichung von* Van der Waals *bei sehr tiefen Temperaturen.*"

(Mede aangeboden door den Heer P. Zeeman).

Die Herren Kohnstamm und Ornstein [1]) haben in den Berichten der Akademie zu Amsterdam eine Kritik meines Wärmetheorems [2]) veröffentlicht, die von offenbar missverständlichen Voraussetzungen ausgeht und deshalb eine Erwiderung erforderlich macht.

Jeder, der sich mit Thermodynamik beschäftigt hat, kennt die Fassung, die Helmholtz u. A. dem zweiten Wärmesatz gegeben haben:

$$A - U = T \frac{dA}{dT} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1).$$

Es entsteht das Problem, wie sich unter gewissen Bedingungen die beiden thermodynamischen Funktionen U und A (Aenderung der gesamten und freien Energie) bei tiefen Temperaturen verhalten, und ich habe bei Besprechung dieser Frage darauf hingewiesen, dass, wenn Gase in dem betrachteten System vorhanden sind, der Grenz-

[1]) Sitzung von 24 Dec. 1910.

[2]) Nernst, Theoret. Chem. VI Aufl. S. 699 (1909); vgl. auch die in meiner Arbeit Journ. de Chim. Phys. 8 228 (1910) zusammengestellte Litteratur.

übergang bis zu beliebig tiefen Temperaturen nicht vollzogen werden kann, ohne dass Unstetigkeiten eintreten, dass aber, wenn nur feste oder flüssige Stoffe vorkommen, die Beziehung gilt

$$lim \frac{dA}{dT} = lim \frac{dU}{dT} = 0, \; für \; T = 0 \; . \; . \; . \; . \; . \quad (2).$$

Die Frage, wie sich U und A bei sehr tiefen Temperaturen verhalten, ist übrigens schon von verschiedenen Autoren [1]) untersucht worden; nähere Erläuterungen zu dem Problem selber zu geben, erschien mir daher überflüssig.

Die beiden genannten Autoren fügen in der befremdlichen Weise, mit der sie das Problem behandeln, hinzu, „sie wollten annehmen", es sei gemeint, dass der Grenzübergang bei konstantem Volumen erfolge, weil andernfalls das ganze Problem unbestimmt sei.

Aus dieser Bemerkung geht aber wohl nur hervor, dass die Autoren über die Bedeutung der Gleichung (2) sich nicht klar sind, und obwohl es eigentlich wohl kaum erforderlich sein dürfte, will ich doch die Frage des Grenzüberganges an einem Beispiel erläutern. Wir betrachten etwa die Reaktion



$$S\,(rhomb) \rightarrow S\,(mon);$$

gleichgültig, unter welchem Druck sich die beiden Modifikationen des Schwefels befinden, besitzt A ganz bestimmte, mit dem Druck natürlich veränderliche Werte. Da nun Gleichung (2) wenn sie richtig ist, auch für den Vorgang der Kompression gelten muss — und zwar gelangt man hier zu der Folgerung, dass bei tiefen Temperaturen die Kompressionswärme $A - U$ gleich 0 wird [2]) — so braucht man der Gleichung (2) keinerlei Beschränkung aufzuerlegen: nur muss der Differentialquotient von A natürlich in jedem speziellen Falle so gebildet werden, wie es die klassische Thermodynamik für Gleichung (1) verlangt. Es kann aber nicht meine Aufgabe sein, dies hier näher auseinander zu setzen.

Die Autoren führen nun in ziemlich umständlicher und im Einzelnen keineswegs einwandfreier Weise den Nachweis, dass, wenn man die Formel von VAN DER WAALS für Flüssigkeiten bis zu beliebig tiefen Temperaturen als richtig ansieht, dann Gleichung (2) nicht stimmen kann.

Dies Resultat, das mir natürlich längst bekannt war, lässt sich in folgender direkter und exakter Weise gewinnen.

Als Vorgang, auf den wir Gleichung (2) anwenden wollen, be-

[1]) VAN 'T HOFF, BOLTZMANN Festschrift 1904 S. 233; Brönsted, Zeitschr. phys. Chem. **56** 645 (1906).

[2]) NERNST, Journ. de Chim. Phys. **8** 236 (1910).

trachten wir die Ausdehnung einer Flüssigkeit von dem Volumen v_1 bis zum Volumen v_2 bei konstanter Temperatur. Wenn die Formel von VAN DER WAALS

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v-b) = RT \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

hierauf anwendbar ist, so ergibt sich

$$A = \int_{v_1}^{v_2} p\, dv = RT\, ln \frac{v_2 - b}{v_1 - b} + \frac{a}{v_2} - \frac{a}{v},$$

während für U folgt

$$U = \frac{a}{v_2} - \frac{a}{v_1}.$$

Diese Beziehungen sind natürlich im Einklang mit Gleichung (1), wie man sich leicht überzeugen kann; hingegen ergibt sich

$$lim \frac{dA}{dT} = R\, ln \frac{v_2 - b}{v_1 - b}, \; lim \frac{dU}{dT} = 0 \text{ (für } T = 0\text{)},$$

Beziehungen, die mit Gleichung (2), d. h. dem neuen Wärmetheorem, unvereinbar sind.

Nun wäre es aber offenbar gänzlich unberechtigt, wenn man daraufhin den neuen Wärmesatz für widerlegt ansehen wollte; diese Frage muss vielmehr lediglich der Erfahrung anheimgestellt werden. Und letztere hat nun bekanntlich schon längst dahin entschieden, dass die Formel von VAN DER WAALS und selbst auch das allgemeine Theorem der übereinstimmenden Zustände mit der Beobachtung vielfach in schroffem Widerspruch stehen [1]; auch kann man leicht erkennen, dass gerade bei tiefen Temperaturen die Abweichungen besonders auffallend werden. Der neue Wärmesatz hingegen hat sich bereits in einer grösseren Anzahl von Beispielen recht genau bestätigen lassen und in vielen Hunderten von Fällen, in denen wir ihn mangels einer genaueren Kenntnis der spezifischen Wärmen bei tiefen Temperaturen noch nicht mit völliger Exaktheit prüfen konnten, haben sich doch wenigstens gewisse Näherungssätze, die ich daraus ableiten konnte, durchaus bewährt.

Uebrigens lässt sich auch leicht molekulartheoretisch ableiten, selbst ohne die neuere Quantentheorie zu Hilfe zu nehmen, die ja natürlich mit der Formel (3) unvereinbar ist, dass diese Formel bei tiefen Temperaturen für Flüssigkeiten unmöglich stimmen kann. Denn stark unterkühlte Flüssigkeiten nehmen bekanntlich nach den

---

[1] Vgl. z. B. meine Theoret. Chemie S. 236 u. besonders Kristine Meyer, Zeitschr. physik. Chem. 32 1, (1900).

Untersuchungen TAMMANN's bei tiefen Temperaturen einen starren glasartigen Zustand an und Niemand ausser den Herren KOHNSTAMM und ORNSTEIN wird daran denken, die Formel von VAN DER WAALS auf amorphen Quarz und dergleichen anwenden zu wollen. Denn hier hat die freie Beweglichkeit der Moleküle vollkommen aufgehört und damit gelangt man in Verhältnisse, die mit den Voraussetzungen, unter denen die Formel von VAN DER WAALS abgeleitet wurde, in völligem Widerspruch sich befinden. Den gänzlich andersartigen Verhältnissen, die hier vorliegen, soll eben der neue Wärmesatz Rechnung tragen, der übrigens aus der Quantentheorie mit Notwendigkeit folgt.[1])

Die Herren KOHNSTAMM und ORNSTEIN wollen also meine thermodynamischen Betrachtungen mit offenbar ungenauen, ja geradezu unstatthaften Formeln widerlegen.[2])

Bekanntlich konnte CLAUSIUS, als TAIT unter der Annahme von „Daemonen" den zweiten Wärmesatz bekämpfen wollte, mit gutem Recht darauf hinweisen, dass seine Formeln sich nicht darauf bezögen, wie sich die Wärme mit Hilfe von Daemonen verhielte, sondern was sie von selbst täte. Ebenso darf man hier die Herren KOHNSTAMM und ORNSTEIN wohl darauf aufmerksam machen, dass die Gleichung (2) nicht auf Substanzen anwendbar ist, die nur in ihrer Vorstellung existieren, sondern dass das wirkliche Verhalten der Materie bei tiefen Temperaturen berücksichtigt werden muss.

Uebrigens sei zum Schluss noch betont, dass die Formeln (2) den gesamten Inhalt meines Wärmetheorems enthalten, und dass speziell die Anwendungen, die ich auf *gasförmige* Systeme gemacht habe und mit denen auffallender Weise die Autoren ausschliesslich operieren, nur in einer Kombination dieser Formeln mit den bereits bekannten Wärmesätzen bestehen.

---

[1]) NERNST, Journ. de Chim. Phys, **8** 234 (1910); F. JÜTTNER, Zeitschr. f. Elektrochem. **17** 139 (1911); O. SACKUR, Ann. d. Phys [4] **34** 455 (1911).

[2]) Es sei den genannten Autoren noch entgegengehalten, dass sie mit einer analogen Argumentation auch die PLANCK'sche Strahlungsformel, die gesammte Quantentheorie etc. hätten „widerlegen" können.

Natuurkunde. — De Heer KAMERLINGH ONNES biedt aan Mededeeling N°. 121^b uit het Natuurkundig Laboratorium te Leiden. H. KAMERLINGH ONNES en C. A. CROMMELIN: „*Isothermen van eenatomige stoffen en hunne binaire mengsels. X. Het gedrag van argon ten opzichte van de wet der overeenstemmende toestanden.*" (Vervolg).

§ 4. *Vergelijking der isothermen van argon met die volgens de gemiddelde gereduceerde toestandsvergelijking VII.* 1 *en met die van isopentaan.*

Een tweetal, vroeger door ons gepubliceerde tabellen, waarvan de een[1]) de (uit de waarnemingen berekende) individueele viriaalcoëfficienten bevat, terwijl in de andere[2]) de uit de algemeene gereduceerde toestandsvergelijking VII. 1. afgeleide coëfficienten samengevoegd zijn, bepalen, in onderling verband beschouwd, het gedrag van argon ten opzichte van de wet der overeenstemmende toestanden. Wij hebben thans van dit gedrag, dat in de systematische afwijkingen van VII. 1. uiting vindt, op plaat I een overzichtelijk beeld trachten te ontwerpen, dat ons geschikt schijnt de karakteristieke afwijking van de gereduceerde toestandsvergelijking voor de éénatomige stof argon van de gereduceerde toestandsvergelijking voor de normale stoffen in 't algemeen en van die voor het isopentaan in het bijzonder, in 't oog te doen springen.[3])

---

[1]) Zitt.versl. Oct. 1910. Comm. N°. 118*b* Tabel II.

[2]) Zitt.versl. Febr. 1911. Comm. N°. 120*a* Tabel I.

[3]) Naar aanleiding van het op pag. 1184 van onze vorige mededeeling (IX van deze reeks, Zitt.versl. Febr. 1911, Comm. No. 120a) gepubliceerde lijstje van f-waarden merken wij op, dat deze waarden verkregen zijn door substitutie van de dampspanningen met bijbehoorende temperaturen en van T_k en p_k van Zittingsversl. April 1910, Comm. No. 115 in de dampspanningsformule van VAN DER WAALS en dat in die f-waarden in de nabijheid van de kritische temperatuur de waarnemingsfouten vergroot overgaan. Om den invloed van waarnemingsfouten op de afleiding van den gang van f in de buurt van de kritische temperatuur te verminderen, kan men de waarnemingen door eene goed aansluitende dampspanningsformule vereffenen, en uit deze vereffende waarnemingen de waarde van f bij elke temperatuur berekenen. Op deze wijze is gehandeld in Zittingsversl. April 1910, Comm. N°. 115 en aldaar werd voor het kritisch punt $f = \frac{T_k}{p_k}\left(\frac{dp}{dT}\right)_k = 5.712$ afgeleid welk getal bij gebruik van gewone logarithmen in de dampspanningsformule (zooals in Comm. No. 120a gedaan is) in 2.481 overgaat, zoodat tusschen — 140° C. en het kritische punt tot een geleidelijke opklimming van f van 2.415 tot 2.481 of in neperiaansche logarithmen van 5.561 tot 5.712 moet besloten worden.

Vgl. hierbij J. D. VAN DER WAALS Zittingsversl. Maart 1911 pag. 1316 en 1317.

Onze vorige teekening [1]) had betrekking op een veel kleiner gebied, dan het thans in beeld gebrachte; zij strekte zich nl. uit van $log\ t = 0$ tot $+0.06$ en van $log\ \lambda v = -1.8$ tot -3.2. Voor de constructie van de thans gegevene kunnen wij, wat betreft het gebied boven de kritische temperatuur en dat van den onverzadigden damp verwijzen naar § 2 onzer vorige mededeeling. In deze gebieden zijn de procentsgewijze [2]) afwijkingen van pv, ten opzichte van de uit VII. 1. berekende pv wederom geteekend als functie van $log\ \lambda v$ en gerangschikt volgens $log\ t$. Wat den vloeistoftoestand betreft, zoo gaan afwijkingen in v bij een zelfde temperatuur zóó sterk vergroot in pv over, dat bij eene voorstelling van procentsgewijze afwijkingen van pv in den vloeistoftoestand en in den gastoestand op eene zelfde teekening overzichtelijkheid ten eenen male zou zijn uitgesloten. Wij hebben dit bezwaar ondervangen door voor de afwijkingen in het gebied der kleine volumina [3]) te nemen Δv [4]) in procenten van de uit VII. 1. berekende v [5]) en de afwijkingen als ordinaten op de bijbehoorende met $log\ t$ overeenkomende lijn als abscissen-as af te zetten.

In eene strook van het diagram gaande van uit den kritischen

---

1) Zittingsversl. Febr. 1911, Comm. No. 120a.

2) Een procent komt overeen met 2 mm. op de teekening.

3) Zittingsverslag. Juni 1901. Comm. No. 71 § 6 en Arch. Néerl. (2) 6. 874. 1901. Comm. No. 74 § 4.

4) Het teeken Δ zal steeds gebruikt worden om het verschil tusschen een waargenomen grootheid en de overeenkomstige uit VII. 1. berekende grootheid aan te duiden, bijv. $\Delta v = v_W - v_R$

5) De berekening van $\frac{\Delta v}{v}$, $\Delta(pv)$ berekend zijnde, geschiedt op praktische wijze als volgt: men berekent de grootheid $\frac{d\,(log\ v)}{d\,(pv)}$ langs de isothermen, hetzij graphisch door het trekken van raaklijnen, hetzij door lineaire interpolatie uit de waarnemingen, hetzij door berekening uit VII. 1., van welke 3 methoden de laatste wel de voorkeur zal verdienen. Neemt men nu aan, dat over 't geheel de isotherme volgens VII. 1. vrijwel evenwijdig loopt aan de experimenteele isotherme — op deze hypothese is trouwens reeds de laatstgenoemde methode gebaseerd — en stelt men (wat voldoende benaderd is en in allen gevalle geoorloofd, waar het op het tot uitdrukking brengen van het systematische in de verschillen aankomt, zoodat streng slechts gezorgd behoeft te worden daarvoor, dat altijd og dezelfde, geheel bepaalde, wijze gehandeld wordt):

$$\frac{d\,(log\ v)}{d\,(pv)} = \frac{\Delta\,(log\ v)}{\Delta\,(pv)}$$

(vgl. noot 4 op deze pag.) dan wordt dus

$$\frac{d\,(log\ v)}{d\,(pv)} \cdot \Delta\,(pv) = log\left(1 + \frac{\Delta v}{v}\right)$$

waaruit men dan gemakkelijk $\frac{\Delta v}{v}$ verkrijgt.

toestand naar hoogere temperatuur en grootere volumina [1]) sluit de voorstelling van $\frac{\Delta(pv)}{pv}$. 100 aan die van $\frac{\Delta v}{v}$. 100 aan. Aan de zijde van de groote volumina van de strook wordt nu de eerste, aan de zijde der kleine volumina de tweede methode gekozen. Het blijkt, dat op deze wijze een voor het geheele gebied overzichtelijke voorstelling van de afwijkingen der isothermen verkregen wordt [2]).

Van de grenslijnen en diameters [3]) zijn alleen die volgens de experimenteele gegevens geteekend. De krommen, die uit VII. 1. zouden volgen, zijn achterwege gelaten. De reden hiervan is, dat de bepaling ervan, die vrij omslachtige berekeningen vereischt, nog niet gereed is gekomen.

De grenslijn van argon is aan den vloeistofkant verlengd met de waarnemingen van BALY en DONNAN in de buurt van het kookpunt.

Zooals in onze vorige mededeeling werd opgemerkt, is bij de toen ontwikkelde beschouwingen het door toepassing van de wet van den diameter [4]) (bij isopentaan) of wel door gebruik te maken van de vergelijking $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{v.k.} = \left(\frac{dp}{dT}\right)_{coex.k.}$ (argon) bepaalde kritische volumen geheel buiten rekening gelaten, wat mogelijk was door invoering van de grootheid $\lambda v = \frac{p_k}{T_k} v$.[5]) Dit beginsel is ook bij het ontwerpen

---

[1]) Wij zullen, aangezien er voor argon geen waarnemingen in het gebied der groote dichtheden vallen over het juist beloop dezer strook niet uitwijden.

[2]) Bij het kiezen en uitwerken van de voorstelling is dankbaar gebruik gemaakt van de ervaring bij vroegere berekeningen en constructies opgedaan door Mevr. VAN RHEEDT-DORTLAND geb. SILLEVIS.

[3]) Voor de abscissen van de punten van de diameters zijn genomen de grootheden $log \frac{2\lambda}{v_k\left(\frac{1}{v_{liq.}}+\frac{1}{v_{vap.}}\right)}$, de volumina in het theoretisch normaalvolumen uitgedrukt.

[4]) Wij drukken bij deze mededeeling als plaat II nog af een verbeterd cliché van de figuur van den diameter (zie Zittingsversl. Sept. 1910, Comm. 118a, en C. A. CROMMELIN, Proefschrift Leiden 1910), aangezien er in het oorspronkelijke cliché eenige onnauwkeurigheden ingeslopen waren.

[5]) De grootheid $\lambda = \frac{p_k v_k}{T_k}$ (zie Zittingsversl. Juni 1901, Comm. No. 71), waarvan wij in onze vorige mededeeling gebruik maakten, is met de grootheid $K_4 = \frac{RT_k}{p_k v_k}$ verbonden door de eenvoudige betrekking $\lambda = \frac{R}{K_4}$. Van de eigenschap, dat $\frac{RT_k}{p_k v_k}$ invariant is met betrekking tot de wet der overeenstemmende toestanden werd

van bijgaande teekening toegepast, met uitzondering van de constructie der kritische punten zelve (op de teekening met k aangeduid), die hier als raakpunten van de experimenteel gevonden grenslijnen aan de as der kritische temperatuur optreden.

De teekening doet duidelijk uitkomen, dat de verschillende afwijkingen tusschen het argon en de gewone normale stoffen, in 't bijzonder het isopentaan over het geheele gebied systematisch samenhangen, en dat wij het optreden van dit afwijkingsbeeld toe te schrijven hebben aan een bepaalde, al de verschillende afwijkingen beheerschende, oorzaak. Het ligt voor de hand deze oorzaak te zoeken daarin, dat het één-atomige argon-molecuul minder samendrukbaar zal zijn dan het veel-atomige isopentaan-molecuul. Deze omstandigheid komt bij de kleinere volumina duidelijk tot uitdrukking. Langs den geheelen vloeistoftak van de grenslijn is het argon volumen grooter dan het isopentaan volumen, en dit stemt overeen met wat wij vonden voor K_4 en a_M nl.

$$K_4 \text{ (argon)} = 3.28 \text{ terwijl}$$
$$K_4 \text{ (isopentaan)} = 3.73;$$
$$a_M \text{ (argon)} = 0.9027 \text{ terwijl}$$
$$a_M \text{ (isopentaan)} = 0.8923 \text{ }^{1})\text{.}$$

Het ligt wel het meest voor de hand dit grooter zijn aan het ontbreken van de bij de normale stoffen gewone samendrukbaarheid toe te schrijven.[2]) Immers, zo is, wanneer wij voor een oogenblik de isothermen

---

voor 't eerst gebruik gemaakt in Zittingsversl. Juni 1900, Comm. 59a, terwijl zij in Arch. néerl. (2) 5. 644. 1900, Comm. No. 65 op mengsels werd toegepast. Zij werd als C_4 gesteld naast de vroeger ingevoerde en C_1, C_2 en C_3 genoemde grootheden, die ten opzichte van de wet der overeenstemmende toestanden eveneens invariant zijn in Arch. néerl. (2). 5. 665 1900, Comm. No. 66 en Zittingsversl Sept. 1903, Comm. No. 88. In Zittingsversl. Febr. 1911, Comm. No. 120a en Zittingsversl Jan. 1911, Comm. No. 117 is, gelijk ook verder geschieden zal om verwarring met den coëfficient C der algemeene toestandsvergelijking te voorkomen, K_4 voor C_4 geschreven.

Vgl. ook Ph. A. Guye, Ann. d. Chim. e. d. phys. (6), 21, 211, 1890 en Arch. d. Sc. phys. e. nat. (3), 23, 204 1890.

[1]) Opmerkelijk is het gedrag van den damptak van argon, die in deze voorstelling bijna samenvalt met dien van isopentaan. Stellen wij ons het gereduceerde oppervlak van Gibbs voor, eenerzijds voor argon, anderzijds voor isopentaan, dan is de vloeistofkam voor argon naar den kant der grootere volumina verschoven en zijn de oppervlakken in het dampgebied van anderen vorm ten gevolge van de afwijkingen der isothermen. Beide oorzaken moeten dan tegelijk met eene verhooging van den vloeistofkam zoo samenwerken, dat een opeenvallen van de damptakken der grenslijnen verkregen wordt.

[2]) Gelijk in het eerlang in de Encyclopädie der mathematischen Wissenschaften verschijnende artikel van H. Kamerlingh Onnes en W. H. Keesom over de toestands-

van VAN DER WAALS aannemen $= \frac{Rv}{8b}$, m. a. w. eene standvastige (d. i. niet van de temperatuur afhankelijke) opschuiving van $log\, \lambda v$ komt daarmede overeen, dat b in eene bepaalde verhouding verkleind of vergroot wordt. Zoo beschouwd zou dus bijgaande plaat de onmiddellijke experimenteele uitdrukking er van zijn, dat de argon-moleculen minder samendrukbaar dan de moleculen der gewone normale stoffen zijn. Zij maakt het waarschijnlijk, dat ook de verschillen in de waarden van K_4 en a_M daaraan moeten worden toegeschreven.

Het blijft nog de vraag of wij hier te doen hebben met eene werkelijke geringere samendrukbaarheid van de moleculen, dan wel met verschijnselen, die het gevolg daarvan zijn, dat bij kleinere volumina moleculen, die duidelijk van den bolvorm afwijken, zich in een kleinere ruimte kunnen schikken dan men bij bolvormigheid der moleculen zou mogen aannemen. Voor het isopentaan zou men een langgerekt molecuul kunnen onderstellen. Doch daar het koolzuur [1]) ook tot de beschouwde stoffen behoort, die met VII. 1. goed overeenstemmen, en dit molecuul toch wel niet als bijzonder langgerekt of bijzonder sterk afgeplat behoeft te worden aangenomen, schijnt de plaat wel te bewijzen, dat het in dit geval eene werkelijke moleculaire onsamendrukbaarheid is, die het gedrag van argon bepaalt.

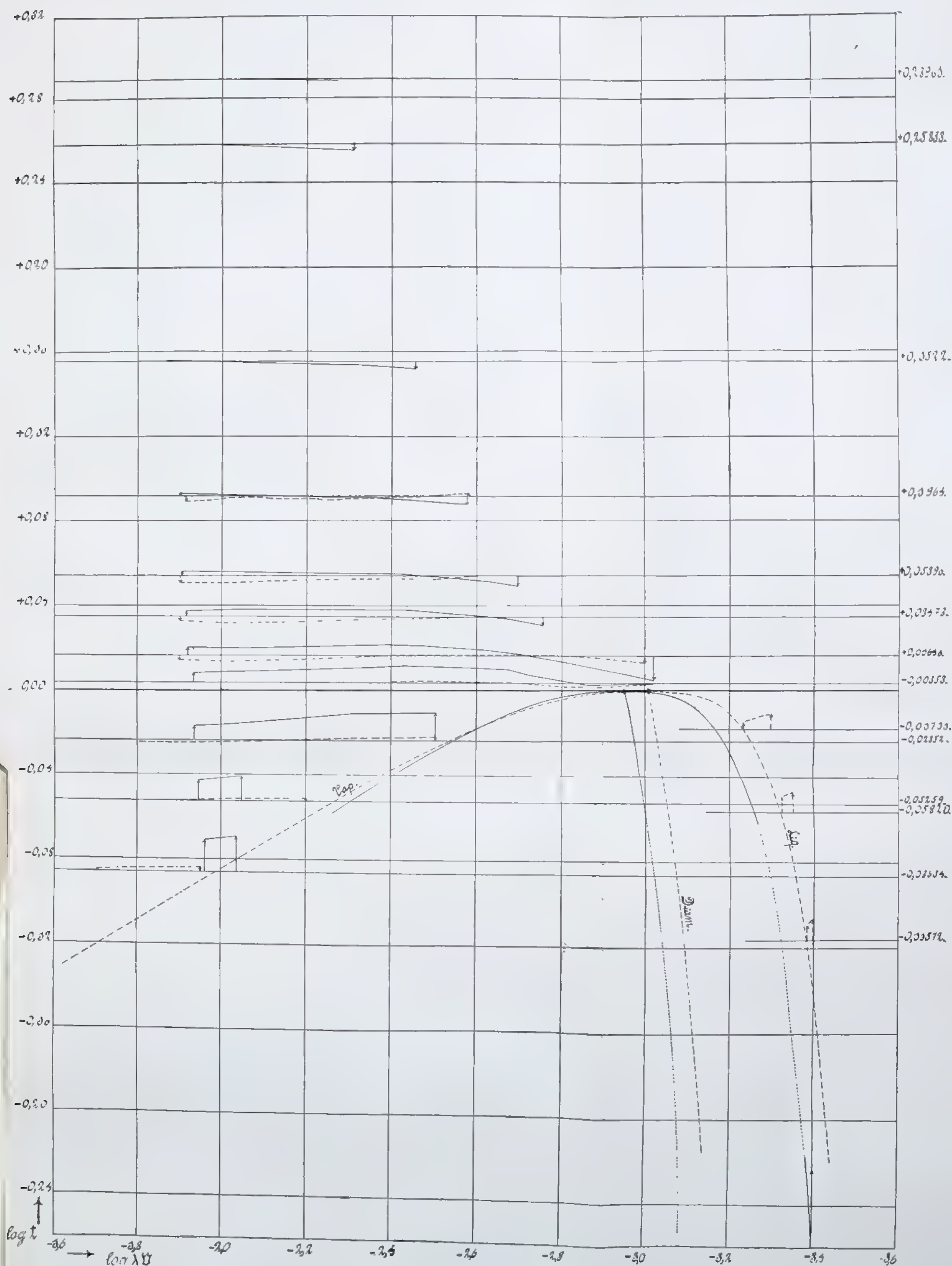
---

vergelijking en hare graphische behandeling nader zal uiteengezet worden, kunnen soortgelijke verschillen in de toestandsoppervlakken van verschillende stoffen, als hier tusschen die van isopentaan en argon geconstateerd zijn, ook teweeggebracht worden door een verschil in de distributie van het gemiddelde aantrekkingspotentiaal rondom het molekuul, bv. door een verschil in de verhouding van de *halveeringsafstanden* (afstanden, waarover dat potentiaal tot de helft gereduceerd wordt) tot bv. den straal van het bolvormig gedachte molecuul, waarmede volgens de laatste beschouwingen van VAN DER WAALS een verschillende graad van schijnassociatie zou gepaard gaan. Anderzijds zou een dergelijk verschil in distributie van het aantrekkingspotentiaal weer met een verschil in den vorm van het molekuul kunnen samenhangen, b.v. doordat bij langgerekte of platte molekulen de mogelijkheid van dichter zijdelingsche nadering tot een in elkander grijpen van meer geconcentreerde deelen van de betreffende krachtvelden aanleiding kan geven, en aldus eene sterkere ontwikkeling van het attractieviriaal (en eene hoogere waarde van de kritische temperatuur) kan bevorderen.

Vgl. ook Zitt.versl. Febr. 1911. Comm. N°. 119.

[1]) Vergelijk Zittingsversl. Febr. 1911, Med, N°. 120*a*.

Plaat I.



H. KAMERLINGH ONNES en C. A. CROMMELIN. „Isothermen van één-atomige stoffen en hunne binaire mengsels. X. Het gedrag van argon ten opzichte van de wet der overeenstemmende toestanden.”

Plaat II.



Natuurkunde. — De Heer KAMERLINGH ONNES biedt aan Mededeeling N°. 121[c] uit het Natuurkundig Laboratorium te Leiden: H. KAMERLINGH ONNES en C. A. CROMMELIN „*Isothermen van één-atomige stoffen en hunne binaire mengsels. XI. Opmerkingen betreffende de kritische temperatuur van neon en het smeltpunt van zuurstof.*"

Reeds eenigen tijd hebben wij ons bezig gehouden met een onderzoek aangaande de toestandsvergelijking van neon, waarin de isothermen bij temperaturen, die in onze cryostaten met vloeibare zuurstof herhaaldelijk zijn gebruikt, n.l. van — 182° C. tot — 217° C. eene belangrijke plaats innemen. Het spreekt van zelf, dat men van de kennis van de kritische temperatuur bij den opzet van dit deel van het onderzoek met voordeel partij zou kunnen trekken.

Alvorens dan ook over te gaan tot eene reeks van isothermbepalingen, die in 't bijzonder gericht zouden zijn op eene bepaling van de kritische temperatuur uit deze isothermen, welke de aangewezen weg is om tot eene betrouwbare schatting te geraken, wanneer de onmiddellijke bepaling niet met behulp van een bad van vloeibare zuurstof kan geschieden, hebben wij dus nagegaan of de kritische temperatuur van neon al of niet beneden het smeltpunt van zuurstof ligt. Een dergelijk onderzoek was noodig, omdat de kritische temperatuur van neon nog niet bepaald is en de schattingen er over ver uiteenloopen. TRAVERS, SENTER en JACQUEROD [1]), die er van uitgaan, dat de kritische temperatuur van neon beneden — 213° C. moet liggen komen tot eene waarde van — 223° C., terwijl A. O. RANKINE kort geleden volgens 2 verschillende methoden de waarden — 210°.4 C.[2]) en — 212°.0 C.[3]) gevonden heeft.

Wat het smeltpunt van zuurstof betreft, daarvoor geeft ESTREICHER [4]) — 227° C. op. Afgaande op deze verschillende opgaven zou dus de kritische toestand van neon in een cryostaat met door middel van vloeibare waterstof tot nabij het smeltpunt afgekoelde zuurstof kunnen worden waargenomen. Ja, waren de schattingen van RANKINE juist, dan zou reeds met zuurstof kokend onder sterk verlaagden druk (waarmede wij gewoonlijk tot ± — 217° C. afdalen), de gewenschte temperatuur te bereiken zijn.

De proef heeft geleerd, dat beide gevolgtrekkingen onjuist zijn.

---

1) M. W. TRAVERS, G. SENTER en A. JACQUEROD, Phil. Trans. A. 200, 105, 1902.

2) A. O. RANKINE, Proc. R. S. A. 84. pg. 190.

3) A. O. RANKINE. Phil. Mag. Jan. 1911.

4) T. ESTREICHER. Bull. A. Sc. Cracovie. Dec. 1903.

Een cryostaat[1]), bestaande uit een ten deele verzilverd vacuumglas, waarin zich behalve het reservoir van den piëzometer met neon, nog een platina weerstands-thermometer en een kleppen-roerder bevonden, werd met vloeibare zuurstof gevuld en in verbindig gebracht met een vacuumpomp van Burckhardt van groote capaciteit. Om de warmtetoevoer van de omgeving zooveel mogelijk tegen te gaan werd deze cryostaat omhuld met een vacuumglas met vloeibare lucht.

Toen de druk in den cryostaat tot ruim 1 mm. gedaald was, bemerkten wij, dat de vloeibare zuurstof zich met een korst vaste zuurstof bedekte. Een geringe drukverhooging bewerkte, dat de vaste zuurstof zich in den vorm van kleine doorzichtige stukjes (kristallen?) in de vloeistof verspreidde. Terwijl deze stukjes door den roerder in de vloeistof in voortdurende beweging werden gehouden, werd voor de temperatuur — 218°.4 C. gevonden. Een langzame compressie van het neon tot 60 atm. gaf geen spoor van vloeistof te zien. Evenmin kon dit verkregen worden met eene weliswaar slechts geleidelijke expansie van 60 atm. tot atmospherischen druk. Uit het bovenstaande meenen wij te mogen concludeeren, dat de kritische temperatuur van neon verscheidene graden beneden —218° C. ligt, en dat dus de bepaling van die kritische temperatuur voorhands het best uit isothermen beneden — 200° C. zal kunnen geschieden.

De uitkomst aangaande het smeltpunt van zuurstof is verrassend. Het verschil tusschen Estreicher's en onze waarden[2]) wordt echter op ongedwongen wijze verklaard door de beschrijving, die Estreicher van zijn proef geeft en waaraan hij trouwens zelf toevoegt, dat zijn uitkomst mogelijk wel wat te laag zal zijn. Bij zijne proef bevond zich het reservoir van den heliumthermometer voor de helft in de vaste massa van de boven waterstof bevroren zuurstof. De temperatuur van die vaste phase zal vermoedelijk wel veel lager dan het smeltpunt van zuurstof geweest zijn.

Gaarne betuigen wij onzen dank aan den Heer G. Holst, die zich wel met de metingen en berekeningen der temperaturen heeft willen belasten.

[1]) Zitt.versl. Dec. 1902, Comm. N⁰. 83.

[2]) Eene nauwkeuriger bepaling dan deze voorloopige hopen wij weldra te geven

Natuurkunde. — De Heer KAMERLINGH ONNES biedt aan Mededeeling N°. 122^a uit het Natuurkundig Laboratorium te Leiden. *Onderzoekingen over magnetisme.* III. H. KAMERLINGH ONNES en ALBERT PERRIER: „*Over paramagnetisme en diamagnetisme bij zeer lage temperaturen.*"

§ 1. *Inleiding.* In een vorig onderzoek (Med. N°. 116 Zittingsversl. April 1910) hebben wij de magnetisatie van zuurstof nagegaan tot temperaturen dicht bij het vriespunt van waterstof. De afwijkingen van de wet van CURIE, welke wij daarbij vonden, schenen ons in verband te kunnen worden gebracht met de vraag in hoeverre de electronen, die aanleiding geven tot de magnetische verschijnselen, bij het afkoelen tot zeer lage temperaturen aan de atomen vastvriezen.[1] Dit maakte eene uitbreiding van het onderzoek, in het bijzonder bij waterstoftemperaturen, tot andere paramagnetische stoffen, die de wet van CURIE bij gewone temperatuur volgen, zeer gewenscht. Wanneer men, gelijk ons bleek dat het geval is, ook bij deze stoffen afwijkingen van denzelfden aard als bij de zuurstof vindt, dan mag men aannemen, dat die afwijkingen, en als zij met het vastvriezen samenhangen, ook dit vastvriezen zelf, in den aard van het paramagnetisme liggen. Er zal dan voor alle stoffen, zooals in Meded. N°. 116 voor zuurstof werd uiteengezet in plaats van de wet van CURIE eene meer algemeene moet treden, welke slechts binnen een bepaald gebied van temperaturen niet merkbaar van de wet van CURIE afwijkt.

Toen wij met het hierop gerichte onderzoek reeds geruimen tijd bezig waren verkreeg het uit tweeërlei gezichtspunt een verhoogd belang.

In de eerste plaats werd door WEISS[2] het magneton ontdekt dat in alle magnetische atomen als bestanddeel voorkomt. Zal de gevolgtrekking van WEISS dat de moleculaire magnetisatie der verschillende stoffen door juiste veelvouden van het magneton kan worden uitgedrukt, voor alle temperatuuen geldig zijn, zoo onderstelt dit de geldigheid van de wet van CURIE waarnaast alleen nog plaats is voor sprongsgewijze veranderingen van het aantal magnetonen en van het aantal vrijheidsgraden. Verscheidene van onze waarnemingen schijnen

---

[1]) Dit denkbeeld, waarvan in vorige Mededeelingen herhaaldelijk gebruik is gemaakt (Verg. WEISS en KAMERLINGH ONNES Med. N°. 114 Zittg.versl. Febr. 1910, Comm. N°. 114 p. 9 noot 1)) bleek niet van toepassing op de ferromagnetische stoffen (l.c. p. 9) bij daling tot het vriespunt van waterstof. Onze proeven doen weder de vraag rijzen, hoe het bij nog lagere temperaturen zal zijn.

[2]) P. WEISS, C.R. CLII p. 134, 222, 309, 1911, ook: Arch. de Genève, Mei 1911.

onvereenigbaar met het aannemen van uitsluitend sprongsgewijze veranderingen en er op te wijzen, dat daarnevens ook geleidelijke voorkomen. Mocht dit het geval zijn zoo is het mogelijk dat afwijkingen van het bedrag van magnetisaties bij lagere temperaturen van die, welke volgens WEISS te wachten zijn, in sommige gevallen kunnen worden opgeheven door correcties, welke op grond van de kennis van de wet van de geleidelijke veranderingen zouden zijn aan te brengen. En mochten alle afwijkingen bij nader onderzoek door sprongsgewijze veranderingen blijken te kunnen worden verklaard, dan zal de kennis van de wet volgens welke deze sprongen optreden eveneens door de ontdekking van het magneton van groot belang geworden zijn. Hoe het zij, wanneer wij verder over afwijkingen van de wet van CURIE spreken vatten wij daaronder sprongsgewijze zoowel als geleidelijke verandering samen.

In de tweede plaats heeft het onbepaalde begrip van „vastvriezen der electronen aan de atomen" een meer bepaalden vorm aangenomen (Med. N°. 119 Zittingsversl. Febr. 1911) sinds gevonden werd, dat de galvanische weerstand der zuivere metalen in vloeibaar helium verdwijnt, en dit kon worden toegeschreven aan het tot rust komen van vibratoren van bepaalde frequenties, die volgens de formule van PLANCK in stralingsevenwicht zijn. In het tot rust komen van vibratoren kan ook het vastvriezen der electronen, dat wij bij de magnetisatie van zuurstof ter sprake brachten, gezocht worden. Misschien kunnen dan ook in het algemeen de afwijkingen van de wet van CURIE in verband gebracht worden met het uitsterven van de energie van vibratoren [1]) of van draaiende bewegingen, volgens dezelfde formule en om dezelfde redenen.

Wij zullen ons in deze mededeelidg bepalen tot een kort overzicht van de tot nog toe door ons verkregen uitkomsten, waaronder ook, die op diamagnetische eigenschappen betrekking hebben. In een latere mededeeling hopen wij tegelijk met de uitkomsten van de proeven, met welke wij thans nog bezig zijn, nadere bijzonderheden omtrent de methode van onderzoek te geven. Om tot grootere zekerheid te geraken maken wij nl. naast de in Med. N°. 116 beschreven toestellen, gebruik van een nieuwen cryomagnetischen toestel, met welken het mogelijk is langs electromagnetischen weg de krachten te meten, die door een sterk magneetveld op de onderzochte stof uitgeoefend worden, terwijl deze *naar willekeur*, wanneer zij eene ruimte van kleine afmeting vult op de plaats van maximum aantrekking — of

[1]) Volgens eene vriendelijke mededeeling van Prof. WEISS, wiens komst te Leiden aan de magnetische onderzoekingen hier den stoot heeft gegeven, bij het ter perse gaan van deze mededeeling ontvangen, is ook bij hem dit denkbeeld opgekomen.

afstooting — of wel wanneer zij een langen cylinder vormt, met het eene uiteinde van deze laatste in het interferrum kan worden gebracht.

§ 2. *Numerische uitkomsten.* De hieronder volgende waarden zijn voorloopige. Er dienen nog eenige correcties aangebracht te worden, die nog niet ten volle bestudeerd zijn, maar die naar alle waarschijnlijkheid in de ongunstigste gevallen 2°/₀ niet te boven zullen gaan.

De opgegeven getallen zijn natuurlijk middelwaarden, χ is de specifieke susceptibiliteit of de coefficient van magnetisatie per gram, T de absolute temperatuur.

TABEL I.

Gekristalliseerd gadoliniumsulfaat $Gd_2(SO_4)_3$ 8 H_2O. [1])

T	$\chi.10^6$	$\chi.T.10^6$	Grenswaarde van de gebruikte veldsterkten Kilogauss.	Bad
290.3	72.94	20880	5—12	in de lucht
20.33	1039	21120	3.5— 9	vloeibare waterstof
17.01	1229	20910	3.5— 7.5	vloeibare waterstof
13.93	1468	20460	„	vloeibare waterstof

TABEL II.

Gekristalliseerd ferrosulfaat in poedervorm (zeer zuiver „pro-analysi" van MERCK)

T	$\chi.10^6$	$\chi.T.10^6$	Grenswaarde van de gebruikte veldsterkten Kilogauss	Bad
289.6	41.46	12010	9—16	in de lucht
77.45	154.5	11970	5—14	vloeibare stikstof
64.24	186.1	11950	„	vloeibare stikstof
20.33	555.4	11270	5 – 9	vloeibare waterstof
18.73	589.7	11050	„	vloeibare waterstof
17.01	641.6	10920	„	vloeibare waterstof
15.47	695.5	10720	„	vloeibare waterstof
13.93	757 2	10540	„	vloeibare waterstof

[1]) Deze stof evenals het dysprosiumoxyde (Tab. III) en eenige andere nog niet bestudeerde uit de groep der zeldzame aarden zijn vriendelijk tot onze beschikking gesteld door Prof. G. URBAIN, wien wij hiervoor gaarne onzen hartelijken dank brengen.

TABEL III.

Dysprosiumoxyde Dy_2O_3 [1]).

T	$\chi . 10^6$	$\chi . T . 10^6$	$\chi \sqrt{T} . 10^6$	Grenswaarde van de gebruikte veldsterkten.	Bad
288.5	229.2	66140	—	7.5—14.5	in de lucht
170	374.6	63670	—	5.5—15.5	vloeibaar ethyleen
132.79	445.7	59200	—	5.5—14.5	vloeibaar ethyleen
20.25	1915	38790	8620	2.5—7.5	vloeibare waterstof
17.94	2032	—	8608	"	vloeibare waterstof
15.95	2173	—	8680	"	vloeibare waterstof
13.93	2334	—	8715	"	vloeibare waterstof

De magnetisatie-coëfficient bij gewone temperatuur is $7\frac{1}{2}\ \%$ lager dan de te Parijs door Mlle FEYTIS gevondene; dit is waarschijnlijk daaraan toe te schrijven, dat wij deze stof nog niet onmiddellijk voor de waarnemingen bij zeer hooge temperatuur hebben kunnen gloeien, wij hopen deze proef later onder gunstiger omstandigheden te herhalen.

TABEL IV.

Elektrolytisch bismuth in poedervorm van HARTMANN & BRAUN, vroeger door E. VAN EVERDINGEN gebruikt) [2])

T	$\chi . 10^6$	Grenswaarde van de gebruikte veldsterkten Kilogauss
291.1	— 1.272	12.5—18
20.32	— 1.551	12.5—18
17.01	— 1.553	12.5—18
13.93	— 1.545	12.5—18

§ 3. *Gevolgtrekkingen. Paramagnetische stoffen.* De drie paramagnetische stoffen zijn met opzet in de gekozen volgorde geplaatst. Het

1) Zie noot (1) bij Tab. I.

2) Verg. Comm. Leiden Suppl. N^0. 2 to Nos. 61—72.

springt in het oog dat het gadoliniumsulfaat bij het dalen zelfs tot 17° K. toe streng aan de wet van CURIE blijft voldoen. In de nabijheid van het smeltpunt van waterstof eerst vertoont zich eene kleine afwijking in den zin van eene te zwakke susceptibiliteit. Het ferrosulfaat daarentegen behoudt bij het dalen der temperatuur tot 64° K. eene susceptibiliteit omgekeerd evenredig aan T. In het bad van waterstof kokende onder atmosferischen druk is reeds een duidelijke afwijking in den zin van vermindering te bespeuren. Deze afwijking neemt sterk toe bij het naderen van het smeltpunt van waterstof. Eindelijk vertoont het dysprosiumoxyde reeds tusschen de gewone temperatuur en 170° K. eene afwijking van 4 %, die geleidelijk toenemende zoover gaat, dat de susceptibiliteit in vloeibare waterstof nog slechts de helft van $\frac{c}{T}$ is.

Voegen wij aan deze lijst ten slotte de zuurstof toe en herinneren wij ons, dat zoowel deze laatste als het ferrosulfaat en zeer waarschijnlijk ook de beide zeldzame aarden boven de gewone temperaturen de wet van CURIE volgen; dan blijft er wel niet anders over dan aan te nemen dat waarschijnlijk geheel algemeen de susceptibiliteit van stoffen, die de wet van CURIE volgen, bij eene voldoende daling in temperatuur *langzamer dan volgens de formule* $\frac{c}{T}$ *gaat toenemen*, maar dat de temperatuur waarbij de afwijking merkbaar wordt voor verschillende stoffen zeer sterk verschilt.

Voor het gadoliniumsulfaat is merkwaardigerwijze die temperatuur zeer laag gelegen en waarschijnlijk slechts 15° K.

Omtrent het geen er gebeurt bij temperaturen lager dan die waarbij de afwijking merkbaar wordt, kan in de eerste plaats de *vloeibare* zuurstof ons inlichting geven. Hierbij is toch over een vrij uitgestrekt gebied (90° K. tot 63° K.) eene bepaalde wet, nl. $\chi = \frac{c}{\sqrt{T}}$ gevonden. De magnetisatiecoefficient van ferrosulfaat neemt bij de vijf laagste der bereikte temperaturen wel nog sneller toe dan deze wet mede zou brengen, maar nadert er toch zonder twijfel toe. Het dysprosium voldoet aan dezelfde wet als de vloeibare zuurstof bij de 4 temperaturen welke in waterstof zijn verkregen. Dit alles in aanmerking nemende is er alle grond om te onderstellen, dat voor een zeker gebied van lage temperaturen, dat voor verschillende stoffen zeer verschilt, deze wet met groote benadering de afhankelijkheid van de susceptibiliteit van de temperatuur aangeeft.

De susceptibiliteit van de vaste zuurstof bleek in de buurt van

15° K. nog sterker van de wet van CURIE dan door de wet $\frac{c}{\sqrt{T}}$ uitgedrukt wordt te gaan afwijken, ja eene neiging te vertoonen om standvastig te worden, en proeven die nog niet zijn afgesloten bevestigen deze uitkomst. Geen der andere drie stoffen heeft dit verschijnsel nog vertoond. Het blijft nog een open vraag of dit een eigenschap is van de zuurstof alleen, of dat men slechts tot nog lagere temperaturen behoeft af te dalen om ook dit verschijnsel een algemeene eigenschap der paramagnetische stoffen te zien worden.

Wat de *theoretische verklaring* van de toename der afwijking bij dalende temperatuur betreft, zoo hebben wij naar aanleiding van ons onderzoek over zuurstof opgemerkt, dat zij onder anderen gevonden zou kunnen worden in *associatie* der zuurstof moleculen. Een'ge nog slechts gebrekkige bepalingen over mengsels met een gelijk gehalte aan zuurstof en stikstof schijnen deze verklaring uit te sluiten, deze proeven moeten nog worden voortgezet om voldoende bewijskracht te verkrijgen. Wij hebben echter in de reeds verrichte waarnemingen voldoende aanleiding gevonden om in § 1 op deze verklaring niet terug te komen.

Wij merken nog op dat wij bij geen der onderzochte paramagnetische stoffen eene afname van de susceptibiliteit bij aangroeien van het veld, m. a. w. een *begin van verzadiging* hebben kunnen vinden[1]).

Bismuth. CURIE heeft aangetoond (en het is sedert door HONDA bevestigd), dat tusschen de gewone temperatuur en het smeltpunt de magnetisatiecoefficient van de temperatuur volgens de formule

$$\chi_t = \chi_{20} (1 - a (t - 20))$$

verandert; dat door ons bij de gewone temperatuur eene iets kleinere absolute waarde werd waargenomen is waarschijnlijk toe te schrijven aan een kleine hoeveelheid vrij ijzer, wat bij de intensiteit van de gebruikte velden op de relatieve uitkomsten van geen invloed is; trouwens CURIE heeft dezelfde afhankelijkheid van de temperatuur gevonden bij bismuthsoorten uit den handel, die minder zuiver dan de onze waren. Wat wij bij de laatste vonden mag dus wel dienen bij gevolgtrekkingen omtrent relatieve waarden. Met $a = 0{,}00105$ het gemiddelde

1) Wat het verschil van de voor vaste en voor vloeibare zuurstof gevonden constanten in de formule $\frac{c}{\sqrt{T}}$ (Med. N⁰. 116 Zitt.versl. April 1910. § 5) betreft, zij nog opgemerkt, dat kristallisatieverschijnselen, daarop van invloed hebben kunnen zijn. Het onderzoek van de vraagstukken, die hierop betrekking hebben is verder gecompliceerd geworden, doordat wij hebben opgemerkt, dat bij het stollen zich eerst doorzichtige vaste zuurstof vormt, die bij lagere temperatuur in eene ondoorzichtige massa overgaat.

voor de niet volstrekt zuivere monsters van CURIE extrapoleerende tot 20°.3 K. zouden wij $\chi_{20.3} = -1.64.10^{-6}$ hebben moeten vinden, dus een bedrag vrij wat grooter dan de proef leverde. Het schijnt dus dat de lineaire verandering van de magnetisatie van bismuth met dalende temperatuur niet steeds doorgaat, wat ook in overeenstemming is met de proeven van FLEMING en DEWAR, die slechts tot vloeibare lucht zijn afgedaald. De twee waarden bij waterstof, onder verlaagden druk kokende, gevonden, schijnen er op te wijzen, dat bij het dalen tot die temperaturen de susceptibiliteit vrij wel *onafhankelijk* van de temperatuur wordt; ging toch de lineaire verandering verder, dan had men tusschen 20.°3 K. en 13.°9 K. eene vermeerdering van 0.7 % moeten vinden, terwijl eerder een vermeerdering waargenomen werd.

Waterstof. Met het oog op aan te brengen correcties hebben wij eene meting van de susceptibiliteit van vloeibare waterstof verricht waarvan de uitkomst waarschijnlijk minder dan 10 % van de juiste waarde afwijkt.

Deze bepaling is buitengewoon lastig door de geringe dichtheid en volume susceptibiliteit van de waterstof. Wij vonden $K = -0.186.10^{-6}$ (volume) en voor de dichtheid van vloeibare waterstof 0.07 (DEWAR) stellende $\chi = -2.7.10^{-6}$. Deze waarde stemt binnen de grenzen der waarnemingsfouten overeen met het getal $\chi = -3{,}0\,10^{-6}$ door PASCAL [2]) uitgaande van de organische verbindingen berekend. Daar wij ons voorloopig niet voorstellen deze bepaling te herhalen meenen wij dat er aanleiding is deze uitkomst reeds hier mede te deelen.

Natuurkunde. — De Heer KAMERLINGH ONNES biedt aan Mededeeling N°. 122^b uit het Natuurkundig Laboratorium te Leiden: *„Verdere proeven met vloeibaar helium. D. Over de verandering van den galvanischen weerstand van zuivere metalen bij zeer lage temperaturen, enz. V. Het verdwijnen van den weerstand van kwik.”*

Gelijk in eene vorige Mededeeling (April 1911) werd in uitzicht gesteld heb ik, wederom bijgestaan door de Heeren DORSMAN en HOLST, de verandering van den weerstand van zuiver kwik bij heliumtemperaturen nauwkeuriger nagegaan. De weerstand werd nu gemeten met behulp van de methode van de overelkaargrijpende nevensluiting door een differentiaal galvanometer en van de aftakkingsmethode (meting van stroomsterkte en spanning). Daarbij werd bevestigd gevonden, dat bij 3° K. het bedrag van den weerstand gedaald is

[2]) P. PASCAL Ann. chim. et phys. (8e) t. XIX p. 5; 1910.

qeneden 0,0001 van den weerstand van vast kwik bij 0° C. geëxtrapoleerd van uit het smeltpunt. Thans werd echter tevens gevonden, dat het bedrag veel en veel kleiner is dan deze bovenste grens, welke de vorige maal er van kon worden aangegeven.

De kwikdraad had bij 0° C. een weerstand van 172,7 Ω met welken weerstand in vloeibaren toestand overeenkomt 39,7 Ω in vasten toestand bij 0° C. van uit het smeltpunt tot 0° C. met de temperatuurscoefficient van vast kwik geëxtrapoleerd. Bij 4°,3 K. was deze gedaald tot 0,086 Ω dus tot 0,0022 van het bedrag dat vast kwik bij 0° C. zou geven. Bij 3° K. bleek de weerstand tot beneden 3.10^{-6} Ω, d. w. z. tot beneden het tienmillioenste van de waarde die hij bij 0° C. heeft, gedaald. Dit bedrag blijft de bovenste grens bij verdere daling van de temperatuur tot 1°,5 K.

Het lag voor de hand het punt te zoeken, waarbij als de temperatuur stijgt, de weerstand het eerst meetbaar werd. Daarvoor werd iets meer dan 4°,2 K. gevonden. De weerstand bedroeg toen 230.10^{-6} Ω of minder dan een honderdduizendste van den weerstand bij 0° C. (vast). Bij het stijgen van de temperatuur tot die van het kookpunt (4°,3 K.) klom de weerstand weer tot 0,084 Ω. Deze verandering heeft sneller — hoe snel kon nog niet worden uitgemaakt, doch het schijnt wel veel sneller — plaats dan overeenkomt met de in de December (Februari) mededeeling gegeven formule. Er schijnt in de lijn, die den weerstand van kwik als functie van T aangeeft, tusschen het smeltpunt van waterstof en het kookpunt van helium een buigpunt voor te komen, dat in de gegeven — door mij op grond van hare afleiding ook slechts als gebrekkig beschouwde — formule niet tot uitdrukking komt.

Naarmate de bovenste grens, die voor de bij lage heliumtemperaturen overblijvenden weerstand kan worden aangegeven, terugwijkt, neemt het gevonden verschijnsel, dat de weerstand practisch nul wordt, in beteekenis toe. Wanneer de soortelijke weerstand van een stroombaan millioen maal kleiner wordt dan die van de beste geleiders bij de gewone temperatuur zal het in de meeste gevallen zijn alsof de galvanische weerstand niet meer bestaat. Kan men over geleiders beschikken, die, zoolang de dwarsafmeting niet overdreven klein wordt, weerstandloos te achten zijn, of over geleiders met uiterst geringe dwarsafmetingen, die slechts geringen weerstand hebben, hetzij dan cylindrische met doorsneden van de orde van de golflengte van het licht, of vliesvormige van moleculaire dikte, kan de JOULE'sche warmteontwikkeling in een klos bij onveranderde stroomsterkte vergeleken met de verdampingswarmte van de voor afkoeling beschikbare vloeistof uiterst gering gemaakt worden,

dan worden in allerlei richtingen, niettegenstaande de moeilijkheden, die het werken met vloeibaar helium oplevert, nieuwe proefnemingen veelbelovend. Des te meer is het noodig de eigenschap waarvan daarbij partij getrokken zou worden buiten twijfel te stellen. Gewijzigde metingen zijn derhalve daarop gericht.

Vermelding verdient nog dat de weerstand van constantaan evenals bij daling van de gewone temperatuur tot waterstoftemperaturen bij verdere afdaling tot heliumtemperaturen slechts weinig verandert. Er werd van gebruik gemaakt om eene ruwe bevestiging te verkrijgen voor de waarde van de verdampingswarmte van helium, die met de formule van Clapeyron uit de vroeger medegedeelde gegevens omtrent dampspanning en dampdichtheid kan worden berekend (verg. het boven opgemerkte omtrent de verhouding van Joule'sche warmteontwikkeling en verdampingswarmte der door afkoeling gebruikte vloeistof).

Ter uitgave in de werken der Akademie wordt door den Heer P. H. Schoute aangeboden eene verhandeling van Mrs. A. Boole Stott en hem, getiteld: „*Analytical treatment of the polytopes regularly derived from the regular polytopes.*" Part. I. The simplex.

Voor de bibliotheek wordt aangeboden:

1. Door den Heer W. H. Julius een exemplaar van de dissertatie van den Heer H. G. Cannegieter: „*Waarnemingen betreffende ionisatie van gassen door licht van stralende gassen afkomstig.*"

2. Door den Heer S. Hoogewerff, namens den Heer H. C. Prinsen Geerligs, een exemplaar van diens „*Handboek ten dienste van de suikerriet-cultuur en de rietsuiker-fabricage op Java*". Deel IV.

3. Door den Heer P. H. Schoute een exemplaar van de dissertatie van den Heer H. M. Plas: „*De functionaalvergelijking van* Fredholm *opgelost met behulp van cosinusreeksen.*"

De vergadering wordt gesloten.

(8 Juni, 1911).

KONINKLIJKE AKADEMIE VAN WETENSCHAPPEN TE AMSTERDAM.

VERSLAG VAN DE GEWONE VERGADERING DER WIS- EN NATUURKUNDIGE AFDEELING van Zaterdag 24 Juni 1911.

Voorzitter: de Heer H. A. LORENTZ.
Secretaris: de Heer J. D. VAN DER WAALS.

INHOUD.

Het Proces-Verbaal der vorige vergadering wordt gelezen en goedgekeurd.

Ingekomen zijn:

1°. Bericht van de Heeren J. CARDINAAL en T. PLACE dat zij verhinderd zijn de vergadering bij te wonen.

2°. Missive van Zijne Exc. den Minister van Binnenlandsche Zaken dd. 10 Juni j.l., inhoudende, als antwoord op het schrijven der Afdeeling van 24 Mei j.l., het bericht dat de Minister, in verband met den toestand van 's Lands financiën, geen vrijheid kan vinden om het afvaardigen van een Regeerings-gedelegeerde naar het in 1912 te Washington en te New-York te houden 8ste internationaal congres voor toegepaste scheikunde met finantieelen steun der Regeering te bevorderen.

De Voorzitter spreekt de hoop uit dat, desondanks, een der leden de Regeering zal willen vertegenwoordigen en verzoekt hen, die daartoe eventueel bereid zullen zijn, het Bestuur daarvan op de hoogte te stellen.

3°. Uitnoodiging van de Koninklijke Vlaamsche Academie voor Taal- en Letterkunde te Gent tot bijwoning van de feestelijke herdenking van hare stichting en de plechtige viering van haar vijf-en-twintigjarig bestaan op 7, 8 en 9 October a.s.

Het lid der letterkundige Afdeeling, de Heer J. TE WINKEL, heeft zich bereid verklaard de Akademie bij die feestelijkheden te vertegenwoordigen.

4°. Schrijven dd. 26 Mei j.l. van de Keizerlijke Akademie van Wetenschappen te St. Petersburg, die voor het tijdvak 1911 1913 het presidium van de Internationale Associatie der Akademiën zal bekleeden, met opgave van de namen der personen, die door haar als gedelegeerden van den Raad der Associatie zijn benoemd en het verzoek mededeeling te doen van de namen der personen, die door onze Akademie als gedelegeerden zullen aangewezen worden.

Hieromtrent zal later een beslissing genomen worden.

5°. Circulaire van het feestcomité voor het 50-jarig Doktor-jubileum van Prof. W. WALDEYER te Berlijn, bevattende het programma van die feestviering op 22 Juli a.s.

Voor kennisgeving aangenomen.

6°. Programma van den internationalen wedstrijd, welke om de twee jaren wordt uitgeschreven door de natuurkundige afdeeling van de „R. Accademia delle Scienze dell' Istituto di Bologna" voor een door Prof. ELIA DE CYON ingestelden prijs van 3000 frcs.

Ter kennisneming voor de leden beschikbaar gesteld.

Natuurkunde. — De Heer LORENTZ doet eene mededeeling: *„Over de massa der energie."*

§ 1. Eenige jaren geleden is EINSTEIN[1] tot de gevolgtrekking gekomen, dat elke verandering der inwendige energie ε van een lichaam eene verandering van de massa m ten gevolge heeft, en wel zoo dat tusschen de aangroeiingen $\delta\varepsilon$ en δm de betrekking

$$\delta m = \frac{\delta\varepsilon}{c^2} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

bestaat, waarin c de snelheid van het licht is. Deze merkwaardige stelling wensch ik op eene andere wijze af te leiden en door de bespreking van een paar bijzondere gevallen nader toe te lichten.

Daarbij zal gebruik worden gemaakt van EINSTEIN's relativiteitsbeginsel en van enkele formules der aan dit beginsel aangepaste mechanica.

Wij zullen ons beperken tot translatiesnelheden in de richting der z-as en de transformatieformules met welke men van een stelsel x, y, z, t tot een stelsel x', y', z', t' of omgekeerd overgaat, in den volgenden vorm schrijven[2])

$$x' = x,\ y' = y,\ z' = az - bct,\ t' = at - \frac{b}{c} z \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

Onder a en b verstaan wij twee getallen, waarvan het eerste positief is en die verbonden zijn door de betrekking

$$a^2 - b^2 = 1 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

Duidelijkheidshalve kunnen wij ons twee waarnemers A en B voorstellen, van wie de eerste van het stelsel x, y, z, t, de tweede van het stelsel x', y', z', t' gebruik maakt. De grootheden die voor B gelden, worden steeds door accenten van de overeenkomstige door A in te voeren grootheden onderscheiden.

De transformatieformules voor de snelheidscomponenten zijn

$$\mathfrak{v}'_x = \frac{\mathfrak{v}_x}{\omega},\quad \mathfrak{v}'_y = \frac{\mathfrak{v}_y}{\omega},\quad \mathfrak{v}'_z = \frac{a\mathfrak{v}_z - bc}{\omega},\quad \omega = a - \frac{b\mathfrak{v}_z}{c} \quad . \quad (4)$$

en die voor de electrische kracht ($\mathfrak{d}$) en de magnetische kracht ($\mathfrak{h}$)

$$\left.\begin{array}{l} \mathfrak{d}'_x = a\mathfrak{d}_x - b\mathfrak{h}_y\ ,\quad \mathfrak{d}'_y = a\mathfrak{d}_y + b\mathfrak{h}_x\ ,\quad \mathfrak{d}'_z = \mathfrak{d}_z\ , \\ \mathfrak{h}'_x = a\mathfrak{h}_x + b\mathfrak{d}_y\ ,\quad \mathfrak{h}'_y = a\mathfrak{h}_y - b\mathfrak{d}_x\ ,\quad \mathfrak{h}'_z = \mathfrak{h}_z\ . \end{array}\right\} \quad . \quad . \quad (5)$$

---

[1]) A. EINSTEIN, Ueber die vom Relativitätsprinzip geforderte Trägheit der Energie, Ann. Phys., **23** (1907), p. 371.

[2]) Verg. H. A. LORENTZ, Alte und neue Fragen der Physik, Phys. Zeitschr., **11** (1910), p. 1234.

Uit (4) — of ook rechtstreeks uit (2) — blijkt dat het coördinatenstelsel x', y', z' in het stelsel x, y, z, t eene translatiesnelheid $\frac{bc}{a}$ in de richting der z-as heeft.

Wat de bovenbedoelde formules der mechanica betreft, merken wij op dat, wanneer een lichaam eene snelheid v heeft, de hoeveelheid van beweging, die dezelfde richting als v heeft, wordt gegeven door

$$G = m \frac{v}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} \quad \ldots \ldots \ldots \quad (6)$$

en de kinetische energie door

$$mc^2 \left(\frac{1}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} - 1 \right), \quad \ldots \ldots \ldots \quad (7)$$

zoodat, als er bovendien nog een „inwendig" arbeidsvermogen ε is, de totale energie is

$$E = mc^2 \left(\frac{1}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} - 1 \right) + \varepsilon. \quad \ldots \ldots \quad (8)$$

In deze formules is m eene grootheid die voor A en B hetzelfde is en die voor een stoffelijk punt als constant moet worden beschouwd; men kan haar de MINKOWSKI'sche massa noemen.

Kent men de snelheid v, de hoeveelheid van beweging G en de geheele energie E, dan kunnen m en ε uit (6) en (8) worden gevonden.

§ 2. Wij beschouwen nu een lichaam M dat voor den waarnemer A eene translatiesnelheid v in de richting der z-as heeft; deze laatste denken wij ons, om de gedachten te bepalen, naar rechts getrokken. Wij onderstellen dat het lichaam aan de linkerzijde getroffen wordt door een lichtbundel met platte golven, die zich in de richting der z-as voortplant, en wel door een bundel die zoowel aan de voor- als aan de achterzijde door een golffront begrensd is, en dus eene bepaalde lengte l heeft. Het licht zij enkelvoudig en gepolariseerd, met de electrische trillingen evenwijdig aan de x-as, zoodat het kan worden voorgesteld door

$$\mathfrak{d}_x = s \cos n \left(t - \frac{z}{c} + p\right), \quad \mathfrak{h}_y = s \cos n \left(t - \frac{z}{c} + p\right) \quad \ldots \quad (9)$$

Dan vindt men gemakkelijk, als men de doorsnede van den lichtbundel door Σ voorstelt, voor de daarin aanwezige energie

$$\mathsf{e} = \frac{1}{2} l \Sigma s^2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (10)$$

en voor zijne electromagnetische hoeveelheid van beweging, die de richting der positieve z-as heeft,

$$\frac{1}{2c} l \Sigma s^2 = \frac{\mathsf{e}}{c} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (11)$$

Nemen wij nu aan dat, wat er ook gebeure, er in elk geval niets van het licht buiten het lichaam overblijft, dan moet het totale arbeidsvermogen van dit laatste met het bedrag (10) en de hoeveelheid van beweging met het bedrag (11) toenemen.

Mochten wij nu aannemen dat m bij de bestraling onveranderd blijft, dan zouden wij uit de hoeveelheid van beweging zooals zij ten slotte is geworden, de nieuwe waarde der translatiesnelheid kunnen berekenen; daarmede zou de kinetische energie bekend worden en, daar de totale energie gegeven is, ook worden gevonden hoe de inwendige energie door de bestraling is veranderd. Maar het zal juist blijken dat m niet hetzelfde blijft.

Beschouwen wij e als oneindig klein, zoodat ook alle teweeggebrachte veranderingen oneindig klein zijn, dan vinden wij door de veranderingen van (6) en (8) gelijk aan de uitdrukkingen (11) en (10) te stellen

$$\frac{v}{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}}\, \delta m + \frac{m}{\sqrt{\left(1-\frac{v^2}{c^2}\right)^3}}\, \delta v = \frac{\mathsf{e}}{c} \quad . \quad . \quad . \quad (12)$$

$$c^2\left(\frac{1}{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}} - 1\right)\delta m + \frac{mv}{\sqrt{\left(1-\frac{v^2}{c^2}\right)^3}}\, \delta v + \delta\varepsilon = \mathsf{e} \ . \quad (13)$$

Hieruit kunnen δm en $\delta\varepsilon$ worden bepaald omdat wij langs anderen weg, en wel met behulp van het relativiteitsbeginsel, δv kunnen leeren kennen.

§ 3. Beschrijven wij n.l. de verschijnselen niet meer in het stelsel x, y, z, t, maar in x', y', z', t' en nemen wij daarbij aan dat

$$\frac{b}{a} = \frac{v}{c},$$

dus, met het oog op (3),

$$a = \frac{c}{\sqrt{c^2-v^2}},\ b = \frac{v}{\sqrt{c^2-v^2}} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (14)$$

is; dan heeft, zooals uit (4) volgt, voor den waarnemer B het lichaam M, *voor* de bestraling, geene translatiesnelheid. De snelheid *na* de bestraling is derhalve oneindig klein en de hoeveelheid van beweging

die er aan beantwoordt kan, daar de term met $\mathfrak{v}^2$ in (6) nu kan worden weggelaten, worden gevonden door die oneindig kleine snelheid met de massa m te vermenigvuldigen en wel met de massa, zooals zij vóór de bestraling is. Immers, in het product met eene oneindig kleine snelheid mag van de oneindig kleine verandering die de massa wellicht door de bestraling ondergaat, worden afgezien. De waarnemer B vindt dus de snelheid van het lichaam M na de bestraling door m te deelen op de verkregen hoeveelheid van beweging, welke grootheid gelijk is aan de electromagnetische hoeveelheid van beweging van den lichtbundel. Nu vindt men uit (9) met behulp van de transformatieformules (2) en (5) [1])

$$\mathfrak{v}'_x = s' \cos n' \left(t' - \frac{z'}{c} + p'\right) \quad , \quad \mathfrak{v}'_y = s' \cos n' \left(t' - \frac{z'}{c} + p'\right),$$

$$s' = (a-b)\, s \quad , \quad n' = (a-b)\, n \quad , \quad p' = \frac{p}{a-b}.$$

Verder ziet men gemakkelijk dat ook voor B de lichtbundel de doorsnede Σ heeft, maar dat voor dezen waarnemer de lengte

$$\frac{l}{a-b}$$

bedraagt [2]). Men verkrijgt dus de hoeveelheid van beweging die de lichtbundel voor B heeft, als men in (11) l door deze waarde en s door $(a-b)\, s$ vervangt. Daaruit volgt voor de snelheid na de bestraling

$$\mathfrak{v}'_z = \frac{(a-b)\,\mathbf{e}}{cm}.$$

Thans kunnen wij tot den waarnemer A terugkeeren. Uit de gevonden snelheid volgt nl. met behulp van de transformatieformules (4), als men bedenkt dat $\mathfrak{v}'_z$ oneindig klein is, en (3) in aanmerking neemt,

---

[1]) De berekeningen worden vergemakkelijkt door de omstandigheid dat de „omgekeerde" transformatieformules die uit de boven aangegevene volgen, verkregen worden als men de grootheden met en de overeenkomstige zonder accenten met elkaar verwisselt en bovendien b door $-b$ vervangt.

[2]) Stel dat voor den waarnemer A de lichtbundel begrensd is door de vlakken

$$z = k + ct \quad , \quad z = k + l + ct,$$

die zich, op een afstand l van elkaar verwijderd, met de snelheid c verschuiven. De vlakken voorgesteld door de vergelijkingen

$$z' = \frac{k}{a-b} + ct' \quad , \quad z' = \frac{k+l}{a-b} + ct',$$

die uit de voorgaande door de transformatieformules (2) volgen, vormen dan de begrenzing voor den waarnemer B.

$$\mathfrak{v}_z = \frac{a\mathfrak{v}'_z + bc}{a + \frac{b\mathfrak{v}'_z}{c}} = \frac{bc}{a} + \frac{1}{a^2}\mathfrak{v}'_z = v + \frac{1}{a^2}\mathfrak{v}'_z,$$

waardoor de in (12) en (13) voorkomende verandering dv gevonden is, nl.

$$dv = \frac{1}{a^2}\mathfrak{v}'_z = \frac{(a-b)\,\mathbf{e}}{a^2\,cm} = \frac{\mathbf{e}}{m}\,\frac{(c-v)\sqrt{c^2-v^2}}{c^3}.$$

Hieruit volgt ten slotte

$$dm = \frac{\mathbf{e}}{c^2}\sqrt{\frac{c-v}{c+v}},$$

$$d\varepsilon = \mathbf{e}\sqrt{\frac{c-v}{c+v}},$$

welke waarden met de betrekking (1) in overeenstemming zijn. Wij vinden dus de stelling van EINSTEIN bevestigd, onder dien verstande dat de massa van welker verandering sprake is, de MINKOWSKI'sche massa is. Wat de inwendige energie ε betreft, wanneer men deze na een verandering wil aangeven, dan moet men van de totale energie ε de kinetische energie, met de gewijzigde massa volgens (7) berekend, aftrekken.

§ 4. Tot hetzelfde besluit komt men ook als men zich voorstelt dat de op het lichaam M vallende lichtbundel voor een deel teruggekaatst of doorgelaten wordt, waarbij men ter vereenvoudiging dient aan te nemen dat M aan weerszijden door een vlak loodrecht op de z-as begrensd is en dat in het lichaam de toestand in alle punten van een vlak van die richting dezelfde is. Evenzoo, als men een bundel beschouwt, die van de zijde der positieve z invalt, voor welk geval slechts eenige teekens in het bovenstaande behoeven veranderd te worden, en eindelijk als het lichaam gelijktijdig van beide zijden wordt bestraald. De oneindig kleine veranderingen die in dit laatste geval in v, m en ε worden teweeggebracht, worden gevonden door de veranderingen die de van links en rechts komende stralen elk afzonderlijk teweegbrengen, met elkaar samen te stellen.

Wordt het lichaam van links getroffen door de stralingsenergie $\mathbf{e}_1$ en van rechts door de energie $\mathbf{e}_2$, dan vindt men, als buiten het lichaam niets van het licht overblijft,

$$dv = \frac{\mathbf{e}_1(c-v) - \mathbf{e}_2(c+v)}{m}\cdot\frac{\sqrt{c^2-v^2}}{c^3},$$

$$dm = \frac{1}{c^2}\left[\mathbf{e}_1\sqrt{\frac{c-v}{c+v}} + \mathbf{e}_2\sqrt{\frac{c+v}{c-v}}\right],$$

$$\delta\varepsilon = \mathbf{e}_1 \sqrt{\frac{c-v}{c+v}} + \mathbf{e}_2 \sqrt{\frac{c+v}{c-v}}.$$

Dit geval verdient de aandacht omdat de gedachte voor de hand ligt, door bestraling van weerskanten, zoo dat de daardoor uitgeoefende drukkingen elkaar opheffen, te bewerken dat de bewegingstoestand van het lichaam onveranderd blijft en alleen de inwendige energie vergroot wordt. Het blijkt intusschen dat, zoo er reeds vóór de bestraling eene translatiesnelheid v is, de grootheden $\mathbf{e}_1$ en $\mathbf{e}_2$ niet zoo kunnen gekozen worden, dat zoowel die translatiesnelheid als de hoeveelheid van beweging onveranderd blijft, eene omstandigheid die natuurlijk juist met de beschouwde verandering der massa samenhangt.

Kiest men $\mathbf{e}_2 = \mathbf{e}_1$, dan blijft de hoeveelheid van beweging dezelfde, maar verandert de snelheid met

$$\delta v = -\frac{2\,\mathbf{e}_1\,v}{m}\,\frac{\sqrt{c^2-v^2}}{c^2},$$

terwijl

$$\delta m = \frac{2\,\mathbf{e}_1}{c\sqrt{c^2-v^2}}$$

wordt. Daatentegen blijft de snelheid onveranderd als

$$\mathbf{e}_2 = \mathbf{e}_1 \cdot \frac{c-v}{c+v}$$

is. In dit geval verandert de hoeveelheid van beweging met

$$\delta G = \frac{2\,\mathbf{e}_1\,v}{c(c+v)}$$

en de massa met

$$\delta m = \frac{2\,\mathbf{e}_1}{c^2}\sqrt{\frac{c-v}{c+v}}.$$

Wij merken nog op dat in alle gevallen waarin de translatiesnelheid onveranderd blijft, volgens (6) en (8)

$$\delta G = \frac{v}{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}}\,\delta m$$

en

$$\delta E = c^2\left(\frac{1}{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}} - 1\right)\delta m + \delta\varepsilon$$

is, zoodat dan de in (1) uitgedrukte stelling van Einstein tot de volgende eenvoudige betrekking tusschen de gelijktijdige veranderingen van de hoeveelheid van beweging en de totale energie leidt:

$$\delta G : \delta E = v : c^2 . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (15)$$

§ 5. De bijzondere aard der werkingen die door het ingedrongen licht worden teweeggebracht, is in het bovenstaande niet ter sprake gekomen; welken vorm het in het inwendige van het lichaam opgenomen arbeidsvermogen ook moge aannemen, steeds zal het in dezelfde mate tot de massa bijdragen. Trouwens, men ziet gemakkelijk in dat, indien bij eenige inwendige verandering de eene vorm van energie in den anderen overgaat, dit geen invloed op de massa kan hebben, indien slechts bij die verandering zoowel de translatiesnelheid als de hoeveelheid van beweging blijven zooals zij waren.

Vat men bijzondere gevallen in het oog, dan kan men door eene aandachtige beschouwing van het arbeidsvermogen en de hoeveelheid van beweging tot eene verificatie van EINSTEIN's uitkomst geraken.

Als voorbeeld zullen wij het geval beschouwen dat in eene holte binnen het lichaam een eenatomig gas voorkomt, waarvan de warmtebeweging tengevolge van de lichtabsorptie kan versterkt worden [1]). Die beweging zal voor een waarnemer B, ten opzichte van wien het lichaam geene translatie heeft, gelijkelijk in alle richtingen plaats hebben.

Zij μ de MINKOWSKI'sche massa van een molekuul, $\mathfrak{w}'$ de snelheid die het voor B, en $\mathfrak{w}$ die welke het voor A heeft. Drukt men de componenten der laatste in die van de eerste uit, dan vindt men [2])

$$c^2 - \mathfrak{w}^2 = \frac{c^2 - \mathfrak{w}'^2}{\left(a + \frac{b\mathfrak{w}'_z}{c}\right)^2},$$

en hieruit volgt, met behulp van (7), voor de kinetische energie die het molekuul voor den waarnemer A heeft,

$$\mu c^2 \left(\frac{a + \frac{b\mathfrak{w}'_z}{c}}{\sqrt{1 - \frac{\mathfrak{w}'^2}{c^2}}} - 1 \right),$$

en voor de kinetische energie van alle molekulen te zamen

$$E = \mu c^2 \, \Sigma \left(\frac{a}{\sqrt{1 - \frac{\mathfrak{w}'^2}{c^2}}} - 1 \right) . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (16)$$

---

[1]) Verg. EINSTEIN, l. c., § 4.

[2]) Uit (4) volgt nl. $c^2 - \mathfrak{v}'^2 = \frac{c^2 - \mathfrak{v}^2}{\omega^2}$. Verg. verder de eerste noot bij § 3.

Wij hebben hier onder het somteeken den term met $\mathfrak{w}'_z$ weggelaten omdat voor B de deeltjes in dezelfde mate positieve en negatieve snelheidscomponenten in de richting der z-as hebben.

Met betrekking tot den waarnemer A is dit niet het geval. Daar één deeltje voor hem volgens de formule (6) eene hoeveelheid van beweging

$$\mu \frac{\mathfrak{w}_z}{\sqrt{1 - \frac{\mathfrak{w}^2}{c^2}}} = \mu \frac{a\mathfrak{w}'_z + bc}{\sqrt{1 - \frac{\mathfrak{w}'^2}{c^2}}}$$

in de richting der z-as heeft, kent hij aan het geheele gas eene hoeveelheid van beweging

$$G = \mu c \Sigma \frac{b}{\sqrt{1 - \frac{\mathfrak{w}'^2}{c^2}}} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (17)$$

toe.

Door deze uitkomsten wordt nu vooreerst de evenredigheid (15) bevestigd. Zoo lang nl. de translatiesnelheid v hetzelfde blijft, blijven ook a en b onveranderd; veranderen onder deze omstandigheden de molekulaire snelheden $\mathfrak{w}'$, dan is volgens (16) en (17)

$$dG : d\varepsilon = b : ac,$$

wat wegens (14) met de vergelijking (15) overeenstemt.

Is verder N het aantal molekulen, en stelt men

$$m' = \mu \Sigma \left(\frac{1}{\sqrt{1 - \frac{\mathfrak{w}'^2}{c^2}}} - 1 \right), \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (18)$$

$$\varepsilon = \mu c^2 \Sigma \left(\frac{1}{\sqrt{1 - \frac{\mathfrak{w}'^2}{c^2}}} - 1 \right), \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (19)$$

dan kan men met het oog op (14) schrijven

$$G = (N\mu + m') \frac{v}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}},$$

$$E = (N\mu + m') c^2 \left(\frac{1}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} - 1 \right) + \varepsilon \quad . \quad . \quad (20)$$

Hieruit blijkt dat $N\mu + m'$ de massa is. Daar nu $N\mu$ de massa is bij afwezigheid der door $\mathfrak{w}'$ voorgestelde molekulaire beweging, is m' de massavermeerdering die aan deze is te danken. Vergelijkt men (20)

met (8), dan ziet men dat ε werkelijk is, wat wij vroeger de „inwendige" energie genoemd hebben, terwijl uit (18) en (19) de betrekking

$$m' = \frac{\varepsilon}{c^2}$$

volgt, die met het theorema van Einstein in overeenstemming is.

§ 6. Eenige overeenkomst met het zooeven besproken geval heeft dat van eene met zwarte straling gevulde holte. Om intusschen, wat deze betreft, het theorema bevestigd te vinden, moet men gebruik maken van de door Einstein verkregen uitkomst [1]) dat, indien op een stijf [2]) vast lichaam krachten werken, die de translatiebeweging ervan niet veranderen, deze omstandigheid op zich zelf eene bijdrage tot de energie van het lichaam ten gevolge heeft, en wel kan voor die bijdrage in de hier gebezigde notatie worden geschreven

$$-\frac{v^2}{c\sqrt{c^2-v^2}}\,\Sigma\,(Z'z'), \quad \ldots\ldots\ldots \quad (21)$$

waarin de som zich over de verschillende op het lichaam werkende krachten uitstrekt.

Z' is, voor den waarnemer B die aan de translatie deelneemt, de component van eene der krachten in de richting van de z-as, en z' de derde coordinaat van haar aangrijpingspunt.

Op eene dergelijke wijze als deze stelling door Einstein is gevonden, kan men aantoonen dat het bestaan der genoemde krachten eene hoeveelheid van beweging ten gevolge heeft. Deze heeft de richting der translatie en de grootte

$$-\frac{v}{c\sqrt{c^2-v^2}}\,\Sigma\,(Z'z'). \quad \ldots\ldots\ldots \quad (22)$$

§ 7. Beschouwen wij eerst de zwarte straling zooals zij zich aan den waarnemer B voordoet. Voor hem hebben over ruimten die groot zijn in vergelijking met de golflengte de zes grootheden

$$\mathfrak{d}'^2_x,\ \mathfrak{d}'^2_y,\ \mathfrak{d}'^2_z,\ \mathfrak{h}'^2_x,\ \mathfrak{h}'^2_y,\ \mathfrak{h}'^2_z$$

alle dezelfde middelwaarde, die wij door q zullen voorstellen. De stralingsenergie per volume-eenheid is $3\,q$ en er is een druk tegen den wand der holte, die per vlakte-eenheid q bedraagt.

Verder overweegt in de straling geene enkele richting, waaruit wij besluiten dat, als wij middelwaarden van den zooeven genoemden

[1]) l. c., § 1.

[2]) Met dit woord wordt bedoeld dat het lichaam geene andere veranderingen in vorm en grootte kan ondergaan dan door eene translatiesnelheid worden teweeggebracht.

aard door eene horizontale streep aanduiden,

$$\overline{\mathfrak{d}'_x \, \mathfrak{h}'_y - \mathfrak{d}'_y \, \mathfrak{h}'_x} = 0$$

is.

Gaan wij thans met behulp van de transformatieformules (5), of liever van de omgekeerde formules, tot de grootheden over, waarmede A te doen heeft, dan vinden wij voor de energie per volume-eenheid

$$\tfrac{1}{2}(\mathfrak{d}^2 + \mathfrak{h}^2) = \tfrac{1}{2}\{(a^2 + b^2)(\mathfrak{d}'^2_x + \mathfrak{d}'^2_y + \mathfrak{h}'^2_x + \mathfrak{h}'^2_y) + (\mathfrak{d}'^2_z + \mathfrak{h}'^2_z) + \\ + 4ab\,(\mathfrak{d}'_x \, \mathfrak{h}'_y - \mathfrak{d}'_y \, \mathfrak{h}'_x)\}$$

en voor de electromagnetische hoeveelheid van beweging, in de richting der z-as, eveneens per volume-eenheid,

$$\frac{1}{c}(\mathfrak{d}_x \, \mathfrak{h}_y - \mathfrak{d}_y \, \mathfrak{h}_x) = \frac{1}{c}\{(a^2 + b^2)(\mathfrak{d}'_x \, \mathfrak{h}'_y - \mathfrak{d}'_y \, \mathfrak{h}'_x) + \\ + ab\,(\mathfrak{d}'^2_x + \mathfrak{d}'^2_y + \mathfrak{h}'^2_x + \mathfrak{h}'^2_y)\}$$

De middelwaarden dezer grootheden zijn

$$\tfrac{1}{2}\,\overline{(\mathfrak{d}^2 + \mathfrak{h}^2)} = (2a^2 + 2b^2 + 1)\,q = (3a^2 + b^2)\,q,$$

$$\frac{1}{c}\,\overline{(\mathfrak{d}_x \, \mathfrak{h}_y - \mathfrak{d}_y \, \mathfrak{h}_x)} = \frac{4\,ab}{c}\,q\,,$$

en deze moeten wij nu met het volume der holte vermenigvuldigen. Is S' het volume voor den waarnemer B, dan is het voor den waarnemer A [1])

$$\frac{S'}{a},$$

zoodat wij voor de energie en de hoeveelheid van beweging die in de holte aanwezig zijn, de uitdrukkingen

$$\frac{3a^2 + b^2}{a}\,q\,S' \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (23)$$

en

$$\frac{4\,b}{c}\,q\,S' \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (24)$$

verkrijgen.

§ 8. Wij moeten thans het in § 6 gezegde in aanmerking nemen. De wand der holte is het stijve lichaam en de kracht die er op werkt (voor den waarnemer B) de stralingsdruk q. Voor de uitdrukking $\Sigma(Z'z')$ vindt men gemakkelijk qS', en wegens (14) gaan nu de uitdrukkingen (21) en (22) over in

[1]) Hierbij is rekening gehouden met de welbekende contractie in de bewegingsrichting.

$$-\frac{b^2}{a}qS'$$

en

$$-\frac{b}{c}qS'.$$

Telt men de eerste uitdrukking bij (23) en de tweede bij (24) op, dan verkrijgt men de volgende uitkomsten voor de energie en de hoeveelheid van beweging die, alles samen genomen, aan de aanwezigheid der zwarte straling te wijten zijn,

$$E = 3aqS' = \frac{3}{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}}qS',$$

$$G = \frac{3b}{c}qS' = \frac{3v}{c^2\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}}qS'.$$

Stelt men

$$\varepsilon = 3qS', \quad m = \frac{\varepsilon}{c^2},$$

dan nemen deze formules den vorm der vergelijkingen (8) en (6) aan. De waarde van m is in overeenstemming met de stelling van EINSTEIN, terwijl als inwendige energie die moet worden aangemerkt, welke de waarnemer B aan de zwarte straling toeschrijft.

§ 9. Tot besluit moge nog het volgende worden opgemerkt.

a. De vraag rijst of men niet ook voor de met gas gevulde holte even goed als voor die welke zwarte straling bevat, de in § 6 besproken bijdragen tot de energie en de hoeveelheid van beweging van den wand in rekening moet brengen. Ongetwijfeld moet men dat doen, maar ook iets anders moet niet vergeten worden. De bedoelde termen hangen, zooals wij zagen, samen met de krachten die op het lichaam werken, dus in het bedoelde geval met de krachten die de wand telkens bij eene botsing van de molekulen ondervindt. Wegens de krachten die hij omgekeerd op de molekulen uitoefent, moeten dan ook in de uitdrukkingen voor *hunne* energie en hoeveelheid van beweging nieuwe termen worden opgenomen. Ik acht het waarschijnlijk dat deze termen die welke op den wand betrekking hebben, juist opheffen en dat dit reeds in het begin der beschouwingen zal blijken als men bij de afleiding der uitdrukkingen (21) en (22) de werking en de terugwerking tusschen een molekuul en den wand met elkaar samenvat. Intusschen vereischt dit nadere overweging.

b. De in het voorgaande beschouwde verandering der massa moet ten gevolge hebben dat men, om een lichaam in beweging te brengen, onder overigens gelijke omstandigheden des te grooter kracht moet uitoefenen naarmate het meer energie bevat. Ook dit zal in bijzondere gevallen door aandachtige beschouwing der in het lichaam werkende krachten op de proef gesteld kunnen worden. Terwijl een vat dat met een gas of met de zwarte straling gevuld is, eene naar rechts gerichte versnelling heeft, zal het gas of de straling tegen den wand aan de linkerzijde grooter druk moeten uitoefenen dan tegen den tegenoverliggenden wand. Uit de formules voor den stralingsdruk of uit die voor de botsing zal men dit moeten kunnen afleiden, en wel moet het drukverschil in het geval van het gas uit twee deelen bestaan, het eene onafhankelijk van de molekulaire beweging, en het andere met de intensiteit daarvan toenemende.

c. Het ligt voor de hand te overwegen of de inwendige energie van een lichaam ook op het gewicht daarvan een dergelijken invloed heeft als op de massa. Wat de energie der zwarte straling betreft, zal wel niemand dit verwachten. Maar anders is het gesteld met de molekulaire beweging. Wil men nl. in overeenstemming blijven met het relativiteitsbeginsel, dan mag men niet aannemen dat de onderlinge aantrekking tusschen twee stofdeeltjes alleen van hun onderlingen afstand afhangt; zij moet door de beweging worden gewijzigd en het is dus niet uitgesloten dat de aantrekking die een stelsel molekulen, b. v. de bovenbeschouwde gasmassa, van de aarde ondervindt, door de molekulaire bewegingen wordt veranderd. Ongelukkigerwijze kan eene beslissing over dit punt niet worden verkregen, daar voor de aantrekking, wat den invloed der beweging betreft, verschillende wetten kunnen worden aangenomen. Volgens die, welke ik bij eene andere gelegenheid heb besproken [1], komt, als men zich tot termen bepaalt, die ten opzichte van de snelheden van de tweede orde zijn, in de uitdrukkingen voor de krachtcomponenten de tweede macht der snelheid van het aangetrokken punt niet voor; de formules bevatten de snelheidscomponenten van dit punt alleen in de eerste macht, vermenigvuldigd met snelheidscomponenten van het aantrekkende punt. Daaruit zou volgen dat het gewicht *niet* afhankelijk is van de molekulaire beweging.

---

[1]) l. c., p. 1239.

Physiologie. — De Heer Einthoven doet, mede namens den Heer J. H. Wieringa, een mededeeling over: *„Ongelijksoortige vaguswerkingen op het hart, electrocardiographisch onderzocht"*.

Met behulp van ettelijke electrocardiogrammen wordt aangetoond, dat door vagusprikkeling bij den hond uiteenloopende effecten op de hartswerking kunnen worden verkregen. Behalve dat de frequentie der hartslagen door vagusprikkeling wordt verminderd, ziet men, dat de voorkamercontracties worden verkleind en dikwijls in haar vorm worden gewijzigd.

Er kan een partieel blok worden veroorzaakt. Hierbij volgt niet op elke voorkamercontractie een kamersystole, zooals dat bij de normale hartswerking geschiedt, maar herhaaldelijk gaan twee of meer voorkamercontracties aan een enkele kamersystole vooraf.

Er kan een volledig blok tot stand komen, zoodat kamers en voorkamers elk in haar eigen rhythmus voortkloppen.

De geleiding door den rechter tak van den auriculo-ventriculairen bundel kan door vagusprikkeling worden bemoeilijkt, zoodat er een atypische hartscontractie tot stand komt. Het kamerelectrogram vertoont daarbij den vorm van de atypische electrogrammen, die door prikkeling van den linker tak van den bundel te voorschijn worden gebracht.

Ook kan de geleiding door den linker tak van den bundel worden bemoeilijkt, waardoor dan atypische electrocardiogrammen van den tegengestelden vorm te voorschijn komen.

Ten slotte worden door vagusprikkeling ook belemmeringen in de geleiding van voorkamers naar kamers teweeggebracht, die òf een der takken van den bundel van His slechts partieel treffen, òf niet zuiver geïsoleerd in dien tak voorkomen, waardoor dan atypische kamerelectrogrammen ontstaan, welker vorm van de boven beschrevene afwijkt.

De verklaring van de uiteenloopende resultaten van vagusprikkeling wordt op de eenvoudigste wijze verkregen, wanneer men aanneemt, dat in den stam der zenuw verschillende groepen van vezels aanwezig zijn, waarvan sommige met de voorkamers, andere met den knoop van Aschoff-Tawara en weer andere met elk der takken van den auriculo-ventriculairen bundel in verbinding staan. Reageert op een aangebrachten prikkel een groep van vezels sterker dan de andere groepen, dan zal de hartswerking een bijzondere wijziging ondergaan, waarbij iedere afzonderlijke groep van vezels uit den aard der zaak een haar eigen effect zal teweegbrengen.

Men kan ook beproeven de verschijnselen op andere wijze te verklaren. Men zou kunnen aannemen, dat slechts één groep van gelijksoortige vezelen in den vagus de verbinding daarstelt tusschen het verlengde merg en het hart. Indien het hart aan geen andere invloeden was blootgesteld, zou de prikkeling dezer vezelen steeds dezelfde uitwerking hebben en wel een verlangzaming of stilstand der hartswerking. Maar wij moeten bedenken, dat in gewone omstandigheden inderdaad nog andere invloeden op het hart werkzaam zijn, bijv. die der acceleratoren. En de variaties in de acceleratorenwerking zouden wellicht al de variaties in de effecten der vagusprikkeling kunnen te voorschijn roepen.

Deze verklaring, die ons minder waarschijnlijk voorkomt, kan getoetst worden, wanneer onze proeven worden herhaald met dit onderscheid, dat vooraf de verbindingen van de nn. accelerantes met het hart worden verbroken.

De uitvoerige beschrijving van het boven beschreven onderzoek zal, naar wij hopen, weldra elders het licht zien.

Scheikunde. — De Heer Holleman biedt namens de Heeren A. Smits en J. Maarse een mededeeling aan: „*Over het stelsel water-phenol*".

(Mede aangeboden door den Heer Van der Waals).

Ofschoon het stelsel water-phenol meerdere malen onderwerp van studie is geweest, en reeds vele merkwaardigheden van het onderlinge gedrag dezer stoffen aan het licht zijn gekomen, scheen het toch zéér de moeite waard dit systeem nog eens ter hand te nemen, en de smeltfiguur te bepalen, vooral daar ons een hydraat van phenol in handen gekomen was, dat reeds veel vroeger de aandacht van Calvert [1]) getrokken had, doch door Paterno en Ampola [2]) bij de bepaling der smeltlijn van phenol in het stelsel water-phenol niet was aangetroffen. —

Calvert uit zich in zijn publicatie getiteld „*Ueber ein krystallisirtes Hydrat? des Phenols*" als volgt. „Schüttelt man 4 Theile Phenol mit 1 Theil Wasser gut durch einander und kühlt man das Gemenge auf 4° ab, so bedecken sich die Wände des Gefässes mit feinen sechsseitigen rhombischen Prismen. — Dieser neue Körper löst sich in Wasser, Alkohol und Aether und schmilzt bei 16°. Die

[1]) Zeitschr. f. Chemie *1*, 530 (1865).
[2]) Gazz. Chim. ital. **27**, 523 (1897).

Analyse der zwischen Fliesspapier abgepressten Krystalle führte zur Formel $C_3H_6O_3 + HO$" [1]).

Volkomen overtuigd van het bestaan van dit hydraat schijnt CALVERT toch echter niet geweest te zijn, want in den titel plaatste hij achter het woord *Hydrat* een vraagteeken. Uit het hiervolgende zal nu blijken, dat CALVERT wel degelijk een hydraat van phenol in handen heeft gehad en dat PATERNO en AMPOLA deze verbinding geheel over het hoofd hebben gezien door de omstandigheid, dat de vorming van dit hydraat dikwijls achterwege blijft, zoodat hier zeer gemakkelijk metastabiele toestanden optreden. Het is daarom niet onwaarschijnlijk, dat de twijfel van CALVERT in deze omstandigheid haar grond vindt.

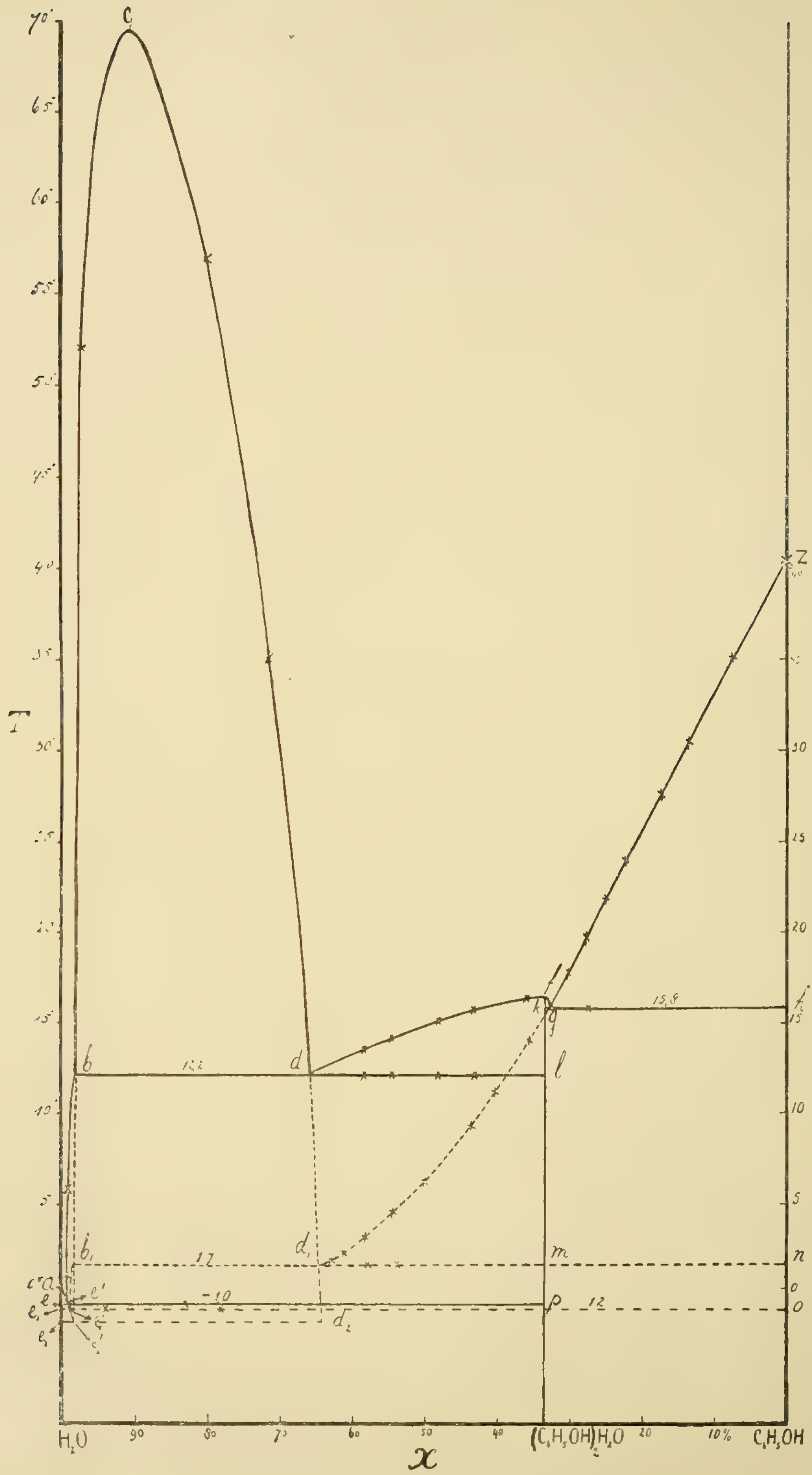
In de hier nevenstaande TX-figuur stellen de lijnen $z\,g\,d_1$ en $b_1\,e_1$ de twee stukken van de smeltlijn van phenol in het stelsel *water-phenol* voor, die door het ontmenggebied van elkaar gescheiden zijn. —

Het merkwaardige in genoemd stelsel is nu dit, dat niettegenstaande ons bleek dat het stuk gd_1 metastabiel is, men dit gedeelte even gemakkelijk bepalen kan als het deel $z\,g$, daar als regel juist stolpunten van het stuk gd_1 worden waargenomen, wanneer men water-phenol mengsels van met deze lijn overeenkomende samenstellingen zonder eenige voorzorg afkoelt.

Dit moet dan ook de reden zijn waarom PATERNO en AMPOLA juist deze lijn hebben gevonden, of liever waarom zij alleen *vast phenol* afgescheiden kregen. De smeltlijn, die zij vonden komt wat gedaante betreft wel met de kromme $z\,g\,d_1$ overeen, maar zij vonden over het algemeen lagere temperaturen; op sommige plaatsen is het verschil zelfs 1°.

Uit de fig. is duidelijk, dat bij samenstellingen gelegen tusschen de punten d_1 en b_1 bij een bepaalde temperatuur zich uit het twee lagen stelsel vast phenol moet afzetten, terwijl bij samenstellingen, tusschen u en d_1 gelegen, bij diezelfde temperatuur zich de water-rijke vloeistoflaag moet vormen. — Bij warmte-onttrekking heeft op de lijn ud_1b_1 de omzetting $L_2 \rightarrow L_1 + S_{phenol}$ plaats, zoodat ten slotte de phenol-rijkere vloeistoflaag L_2 geheel is verdwenen. Zoolang de drie phasen aanwezig zijn blijft de temperatuur konstant, en dit verklaart het feit dat PATERNO en AMPOLA in een bepaald concentratie-traject een eenigszins schommelende stoltemperatuur van ± 1,74° gevonden hebben. Door ons werd de temperatuur van het driephasen

[1]) RINKES (Dissertatie Amsterdam 1910 en Rc. *30*) heeft voor de bereiding van volkomen zuiver phenol van deze omstandigheid gebruik gemaakt, daar de homologen van phenol, voor zoover bekend, geen hydraten geven.


T
x
c
b
d
k
q
l
Z
b_1
d_1
d_2
m
n
p
12,2
15,8
12
-10
70°
65
60
55
50
45
40
35
30
25
20
15
10
5
H_2O
90
80
70
60
50
40
$(C_2H_5OH)H_2O$
20
10%
C_2H_5OH

evenwicht $L_1 + L_2 + S_{phenol}$ door middel van den weerstandsthermometer nauwkeurig bepaald en bij 1,7° gevonden.

Daar verwacht werd, dat het daaronder liggend eutecticum, waar *ijs, vast phenol* en *vloeistof* met elkaar koexisteeren, weinig in temperatuur van het zoo juist genoemde driephasenevenwicht zou verschillen, werd ook dit punt met den weerstandsthermometer bepaald, waarbij de temperatuur van 1,2° werd gevonden.

Zooals reeds werd opgemerkt, is de smeltlijn van phenol slechts tot het punt g stabiel, want bij ons onderzoek bleek, dat in stabielen toestand niet het verlengde $g\,d_1$, maar de smeltlijn $g\,f\,d$ wordt gevonden met een maximum in f, welk maximum overeenkomt met de samenstelling $(C_6H_5OH)_2 . H_2O$, hetgeen in dit geval, waar mengkristallen geen rol spelen, er op wijst, dat in stabielen toestand een verbinding van de hierboven aangegeven samenstelling optreedt, die zooals ons bleek gemakkelijk te verkrijgen is door plotselinge afkoeling van de vloeibare mengsels in een bad van vast kooldioxyde en alcohol.

Toen de vaste verbinding op deze wijze eenmaal was verkregen, werden de verschillende punten van de stabiele smeltlijn bepaald door de onderkoelde mengsels met het vaste hydraat te enten, en daarna bij langzame opwarming de temperatuur te bepalen, waarbij het laatste spoortje vaste stof verdwijnt.

In plaats van het metastabiele driephasenevenwicht tusschen twee vloeistoflagen en vast phenol, dat zooeven besproken werd, krijgen wij nu in stabielen toestand eveneens een dergelijk driephasenevenwicht, maar nu tusschen twee vloeistoflagen en vast hydraat. Voor dit stabiele driephasenevenwicht aangegeven door de punten $l\,d\,b$ werd de temperatuur 12,2° gevonden.

Gaan wij nu naar lagere temperatuur, dan krijgen wij het vervolg van de smeltlijn van de verbinding die sterk aan den kant van den komponent, water, gelegen is en eindigt in het eutecticum voor *ijs, vloeistof* en *vast hydraat*, waarvan de temperatuur bij — 1,0° bleek te liggen.

Tenslotte zij hier nog vermeld, dat, om volkomen zekerheid te verkrijgen, dat de top van de smeltlijn van het hydraat inderdaad in het stabiele gebied ligt, moet worden nagegaan, of er een eutecticum van *vast hydraat, vloeistof* en *vast phenol* bestaat, hetgeen in dit geval beneden het hoogste waargenomen smeltpunt op de smeltlijn van het hydraat gelegen moet zijn. Deze kwestie werd met volkomen zekerheid uitgemaakt door uit te gaan van een mengsel in samenstelling liggende tusschen g en h; dit mengsel werd geheel gesmolten, daarop door afkoeling onderkoeld tot ± 15° en vervol-

gens met een conglomeraat van de vaste verbinding en het vaste phenol geënt. De temperatuur steeg hierbij tot 15,8° en bleef daar geruimen tijd konstant, waaruit volgt, dat de top van de smeltlijn van het hydraat inderdaad nog juist in het stabiele gebied ligt, zooals dan ook in de T-x-figuur is aangegeven.

Anorg. Chemisch laboratorium
der Universiteit.

Amsterdam, Juni 1911.

Scheikunde. De Heer HOLLEMAN biedt eene mededeeling aan van den Heer F. E. C. SCHEFFER: *„Over het systeem zwavelwaterstof-water".*

(Mede aangeboden door den Heer VAN DER WAALS.)

1. In eene vorige mededeeling [1]) heb ik reeds in hoofdzaak de resultaten medegedeeld van mijn onderzoek over het systeem zwavelwaterstof-water in de buurt van het quadrupelpunt hydraat-twee vloeistoflagen-gas. Uit de bepaling van de P-T-projectie der vier driephasenlijnen kon het gedrag van het vermelde stelsel reeds in hoofdtrekken worden nagegaan; ik heb dan ook met behulp van deze bepalingen de gedaante der P-x-doorsnede door de ruimtefiguur voor ongeveer 20°, welke in figuur 1 is gereproduceerd, schematisch aangegeven. Uit de geringe drukverschillen tusschen de spanningslijn der vloeibare zwavelwaterstof eenerzijds (a in Fig. 1) en de beide driephasenlijnen SL_1G (b) en L_1L_2G (c) anderzijds was het reeds zeer waarschijnlijk, dat de concentraties van L_1 bij de beide genoemde driephasendrukkingen dicht aan de zwavelwaterstofkant zouden liggen, terwijl de daarmede correspondeerende gasphasen nog minder water dan L_1 moeten bevatten. Wat de ligging van G en L_2 op de driephasenlijn SL_2G (d) betreft, kunnen we uit de relatieve vluchtigheid der beide componenten afleiden, dat G aan de zijde van de eerste component ligt; de ligging van L_2 kan echter uit de dampspanningsbepalingen onmogelijk worden gevonden. Ik had L_2 in de P-x doorsnede reeds aan de waterzijde geteekend, daar enkele voorloopige proeven reeds hadden geleerd, dat de met hydraat coëxisteerende vloestof op SL_2G (d) slechts weinig zwavelwaterstof bevat.

Ik heb nu voor het verkrijgen van meerdere zekerheid de ligging der vloeistoftakken op de driephasenlijnen SL_1G (b) en SL_2G (d) bepaald met behulp van toegesmolten buisjes. Een van een capillair

[1]) Deze Verslagen. Januari 1911.

voorzien buisje werd eerst leeg, daarna met water gewogen; na condenseeren van zwavelwaterstof werd het buisje aan de capillaire

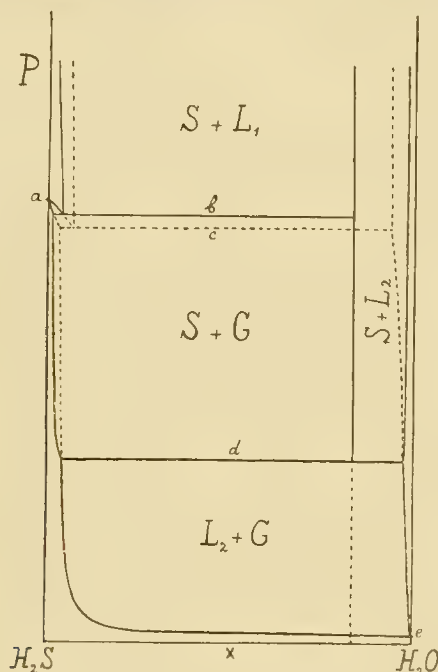


Fig. 1.

vernauwing afgesmolten en het gewicht van het gecondenseerde gas werd door weging van het buisje met het afgesmolten gedeelte gemakkelijk gevonden. Het buisje werd daarna langzaam in een waterbad opgewarmd en de temperatuur van het verdwijnen der laatste kristallen gezocht. Het zal duidelijk zijn, dat deze waargenomen temperatuur slechts dan op den vloeistoftak der driephasenlijn zal liggen, wanneer gelijktijdig met de vaste stof ook de dampphase verdwijnt. Practisch is dit natuurlijk niet uittevoeren; wel kan echter de hoeveelheid damp klein gekozen worden en de waargenomen temperatuur verschilt dan in het algemeen slechts zeer weinig van de werkelijke. Deze laatste voorzorg, welke voor de bepaling der vloeistofpunten op SL_1G weinig of geen invloed zal hebben, dient echter voor de bepaling van de bedoelde punten op SL_2G nauwkeurig in acht te worden genomen. We kunnen dit gemakkelijk als volgt inzien. Indien de laatste kristallen verdwijnen, komt de waargenomen temperatuur volkomen overeen met het vloeistofpunt van het mengsel, waarvan de damp wordt weggedacht. Zijn we nu op SL_1G, dan bestaat de damp voor het grootste gedeelte uit zwavelwaterstof, de stof, die in groote overmaat in het mengsel aanwezig is; een

verwaarloozen der dampruimte is dus, wanneer ze klein is, stellig gemotiveerd. Voor de lijn SL_2G is echter de ligging juist omgekeerd; de damp, die bij het waargenomen verdwijnpunt van de vaste stof overblijft, bestaat in hoofdzaak uit zwavelwaterstof, de stof, die in geringe hoeveelheid aanwezig is en de fouten kunnen dus hier bij merkbare dampruimte een groot bedrag bereiken. In de eerste plaats dient dus de dampruimte klein te worden gekozen; ik heb echter om de nauwkeurigheid te vergrooten de dampruimte na afloop van de bepaling door uitmeten met water bepaald. De hoeveelheid zwavelwaterstof in den damp kon dan globaal worden berekend met behulp van de driephasendrukken uit de vorige mededeeling en de wet van BOYLE, welke hier wel niet streng zal doorgaan, maar welke bij het bepalen der toch reeds kleine correctie, kan worden gebruikt. Bovendien bleek, dat de punten, met groot gasvolume bepaald, na de bovengenoemde correctie voldoende met de waarnemingen, waarbij het gasvolume klein was, overeenstemden. De waargenomen vloeistofpunten zijn in de volgende tabel vereenigd:

SL_1G.		SL_2G.	
x (in mol. $^0/_0$ H_2O)	Temp. van L_1.	x (in mol. $^0/_0$ H_2O)	Temp. van L_2.
0,4	<0	99,5	5,3
0,5	6	99,25	11,4
0,8	17	99,1	13,7
1,2	26	98,8	17,2
1,6*	29,5*	98,2	22,9
		98,1	23,3
		98,1**	23,8**
		97,5	26,3
		97,3**	26,9**
		96,9	28,5
		96,3*	29,4*

De waarnemingen, van een * voorzien, hebben betrekking op het vierphasenevenwicht; diegene met ** zijn geschied bij aanwezigheid van groote hoeveelheid damp.

De bepaling van de eerste reeks heeft meer bezwaren opgeleverd dan die van de tweede. Terwijl het verdwijnen der laatste kristallen in waterrijke mengsels gemakkelijk is waar te nemen, levert dit bij zwavelwaterstofrijke bezwaren, daar de kristallen van het hydraat, zoolang ze door vloeibare zwavelwaterstof bedekt zijn, zoo goed als niet te zien waren. Slechts door de vloeistof steeds in de buis te laten heen en weer vloeien kon het gelukken te constateeren of de laatste kristallen waren verdwenen.

De bepalingen van SL_2G kunnen nog als volgt worden aangevuld. Wanneer we bedenken, dat de druk op SL_2G volgens de bepalingen van DE FORCRAND en VILLARD bij 0,35° één atmosfeer bereikt [1]) en dus bij deze temperatuur de snijding met de isobare doorsnede van één atmosfeer door het $L-G$ vlak optreedt, waarvan voldoende gegevens in de literatuur te vinden zijn, dan zal het duidelijk zijn, dat we aan de tabel voor SL_2G mogen toevoegen de samenstelling van de oplossing van H_2S in H_2O, welke bij 0,35° een druk van één atmosfeer bezit. Uit de oplosbaarheidsbepalingen van FAUSER [2]) leiden we af, dat bij 0,35° 4,64 volumina H_2S oplossen in één volume water, waaruit volgt $x = 99,63$. De aldus gevonden waarde: $x = 99,63$, $t = 0,35$ blijkt met de andere waarden overeen te stemmen.

Uit de tabel kunnen we dus nu afleiden, dat L_1 bij het quadrupelpunt ongeveer 1,3 mol $^0/_0$ H_2O en L_2 3,4 mol $^0/_0$ H_2S bevat. Werkelijk blijkt dus, dat de ontmenging zich bijna over de geheele breedte der concentratiefiguren uitstrekt.

2. In de vorige mededeeling is nog onzekerheid blijven bestaan in de samenstelling van het hydraat. De eerste analyse van het in 1840 door WÖHLER gevonden hydraat werd door DE FORCRAND verricht. Bij deze analyses, welke eerst tot de formule H_2S 15 *aq* leidden [3]), later tot H_2S 12 *aq* [4]), merkt DE FORCRAND op, dat het lastig is deze verbinding te verkrijgen in drogen toestand; gewoonlijk blijft bij de vorming der verbinding eene hoeveelheid water aan de inwerking van het gas onttrokken, doordat het door een laag van de vaste stof wordt ingehuld. Dit bezwaar, dat zich op volkomen analoge wijze bij de andere gashydraten voordoet, heeft ten gevolge gehad, dat voor de samenstelling der hydraten de meest verschillende formules zijn voorgesteld, die naarmate de onderzoekingen met meer zorg werden herhaald steeds geringer watergehalte bezitten. Zoo bleek bij eene later door DE FORCRAND en VILLARD uitgevoerde analyse de samenstelling H_2S 7 *aq* de meest waarschijnlijke te zijn [5]), maar van deze analyse wordt door beide onderzoekers medegedeeld, dat ook in dit geval het watergehalte waarschijnlijk nog te hoog is. VILLARD [6]) komt tot deze conclusie door de groote analogie tusschen dit hydraat en de talrijke andere hydraten, welke door hem onderzocht zijn en voor welke door zijn uitgebreid onderzoek de algemeene formule

---

1) DE FORCRAND en VILLARD. C. r. **106** 851 (1888).
2) LANDOLT—BÖRNSTEIN. Tabellen 1905. blz. 602.
3) DE FORCRAND. C. r. **94** 967 (1882).
4) DE FORCRAND. Ann. chim. phys. (5). **28**. 5 (1883).
5) DE FORCRAND en VILLARD. C. r. **106**. 1402 (1888).
6) VILLARD. Ann. chim. phys. (7) **11** 289 (1897).

$M . 6\ H_2O$ waarschijnlijk is geworden. Behalve op grond van deze analogie, meent VILLARD ook wegens de mogelijkheid een mengsel van N_2O en H_2O te enten met het hydraat van H_2S, zóódat zich $N_2O . 6\ H_2O$ afscheidt, aan het hydraat van H_2S de analoge formule $H_2S . 6\ H_2O$ te moeten toeschrijven. Directe bepalingen om deze samenstelling te bewijzen heeft VILLARD echter niet verricht.

DE FORCRAND komt langs anderen weg tot dezelfde conclusie. Uit eenige empirisch gevonden regelmatigheden tusschen calorische grootheden en de temperatuur, waarbij de lijn SL_2G den druk van één atmosfeer bereikt, vindt DE FORCRAND een middel de samenstelling der hydraten te berekenen. Deze berekening, waarop ik hier niet nader wil ingaan, heeft voor het hydraat van zwavelwaterstof de waarde $H_2S . 5{,}69\ aq$ geleverd [1], wat DE FORCRAND deed besluiten tot de formule $H_2S . 6\ aq$.

Hoewel dus beide onderzoekers overeenstemmend de formule $H_2S.6aq$ de meest waarschijnlijke achten, lijkt me toch geen van beide redeneeringen bewijzend voor de opgegeven samenstelling. In de eerste plaats kunnen de argumenten van VILLARD de genoemde formule hoogstens waarschijnlijk maken, terwijl aan de berekening van DE FORCRAND m.i. daarom reeds geen absolute zekerheid is toe te schrijven, omdat bijvoorbeeld eene analoge berekening, op het hydraat van SO_2 toegepast, de waarde $SO_2 . 8\ H_2O$ leverde, terwijl de analyses van BAKHUIS ROOZEBOOM reeds $7\ H_2O$ waarschijnlijk maakten en de later met groote zorg verrichte bepalingen van VILLARD m. i. met zekerheid hebben bewezen, dat het watergehalte niet hooger dan 6 moleculen kan zijn.

Een hernieuwde analyse van het hydraat was m. i. daarom gewenscht. Ik heb deze uitgevoerd op eene wijze, welke de ruimtefiguur als vanzelf aanwijst en welke ook reeds vroeger voor de bepaling van de samenstelling der gashydraten door verschillende onderzoekers, o.a. een enkele maal door BAKHUIS ROOZEBOOM en herhaaldelijk door VILLARD werd toegepast. In de ruimtefiguren der gashydraten treedt in het algemeen een groot gebied op, waar het vaste hydraat naast eene gasphase voorkomt, welke practisch geheel uit de meest vluchtige component bestaat. Wanneer we dus eerst de toestand op SL_1G realiseeren en daarop de vloeistofphase L_1 laten verdampen, dan zullen we het zuivere hydraat naast gas overhouden.

De bepalingen werden verricht in wijde buisjes, welke van een steel waren voorzien met twee capillaire vernauwingen; na wegen van het buisje leeg en met eene bepaalde hoeveelheid water werd een overmaat H_2S gecondenseerd en bij de bovenste vernauwing

[1] DE FORCRAND. C. r. **135**. 959 (1902).

dichtgesmolten. Door opwarmen tot het quadrupelpunt en afkoelen onder heftig schudden werd de massa in hydraat omgezet.[1]) Nadat enkele dagen de aldus verkregen toestand SL_1G was gehouden, werd het buisje in koolzuur en alcohol afgekoeld en geopend; vervolgens werd òf bij —80° met de waterstraalpomp geëvacueerd òf door opwarmen tot ongeveer 13° (ijs en zout) de zwavelwaterstof weggekookt. In beide gevallen bevinden we ons, zooals uit de P-T projectie der vorige verhandeling duidelijk zal zijn, in het S-G gebied. Een drietal wegingen, de laatste na afsmelten bij de onderste vernauwing, levert de voor de berekening noodige gegevens.

Ik heb een dertigtal dergelijke analyses uitgevoerd; de aldus verkregen waarden schommelen om 5,3 mol. water; bijna alle liggen tusschen 5,3 ± 0,2 mol. water (28 waarnemingen), zoodat ik meen te mogen concludeeren, dat de formule $H_2S.5H_2O$ de meest waarschijnlijke is. Ik meen hiertoe gerechtigd te zijn, daar de gevonden schommelingen slechts door onvolledige verbinding van de beide componenten kunnen worden verklaard, zoodat eene geringe hoeveelheid water door inhullen door het vaste hydraat aan verdere inwerking van het gas wordt onttrokken. Een bewijs hiervoor vind ik ook hierin, dat eenige voorloopige proeven, waarbij aan volledige vorming van het hydraat door schudden weinig zorg was besteed, veel sterker schommelende waarden leverden, welke alle hooger waren dan de hierboven genoemde. Stellig kunnen derhalve de gevonden waarden slechts een te hoog watergehalte aangeven.

Het hydraat $H_2S.5H_2O$ wijkt dus af van de vele door VILLARD onderzochte hydraten $M.\ 6\ H_2O$.

3. Wanneer we ten slotte de resultaten van het onderzoek overzien, dan blijkt, dat het stelsel $H_2S—H_2O$ groote analogie vertoont met het systeem $SO_2—H_2O$, een der door Prof. BAKHUIS ROOZEBOOM onderzochte gashydraatsystemen. De oplosbaarheid van het hydraat van SO_2 onder den driephasendruk in het gecondenseerde gas is evenals die van het hydraat van H_2S slechts klein, daar de drukking van de lijn SL_1G in beide gevallen slechts weinig lager ligt dan de dampspanningslijn van de vloeibare, meest vluchtige component. De andere door BAKHUIS ROOZEBOOM onderzochte stelsels wijken meer of minder van dit stelsel af, doordat òf de samenstelling van L_1 op SL_1G veel minder éénzijdig ligt, òf deze lijn hooger druk vertoont dan beide componenten, zoodat het $L—G$-vlak in de isotherme doorsneden een drukmaximum vertoont.

Anorg. Chem. Laboratorium der Universiteit Amsterdam.

[1]) Bij enkele analyses werd dit bevorderd door glasstaven of glasbolletjes, hetgeen echter geen invloed had op het resultaat.

Aardkunde. — De Heer WICHMANN biedt eene mededeeling aan van den Heer M. KOPERBERG: *„Aanteekeningen over het Sopoetan-Gebergte in de Minahassa.” Eerste gedeelte.*

(Mede aangeboden door den Heer JULIUS).

Sedert de laatste groote uitbarsting van den Sopoetan in 1833 [1]) heeft het zoo intensief vulkanische midden-gebied der Minahassa, dat op een oppervlakte nauwelijks zoo groot als Drente minstens 18 eruptie-punten telt, geruimen tijd in rust verkeerd. Slechts de Sopoetan zelf en het kratermeer Linou toonden nog eenige werkzaamheid, beperkt echter tot fumarolen-werking en wat den Sopoetan betreft misschien tot sporadische, onbeduidende asch-erupties [2]). De vermindering van het vulkanisme schijnt ook door geleidelijk verzwakken der heete wellen te zijn aangeduid.

In de laatste jaren heeft echter een reeks van verschijnselen een wederopleven der vulkanische werkzaamheid bewezen. Op 29 Maart 1893 ongeveer 5u30m nam. trad in het zadel tusschen den Lokon en den kleineren vulkaan Empong, naar een mededeeling van den heer E. GOEDBLOED, (Nat. Tijdschr. v. N. Indië Dl LIV blz. 206), en de beschrijving der SARASIN's, (Dr. P. en Dr. F. SARASIN „Entwurf einer geologisch-geographischen Beschreibung der Insel Celebes” [3]) blz. 28—35), een oude bocca plotseling weer in werking en ontstonden in de nabijheid eenige nieuwe fumarolen, zonder eenige seismische beweging.

Daarop volgde in 1901 het ontstaan eener nieuwe solfatare in het Sopoetan-gebergte, onder sterke seismische onrust in de geheele Minahassa, waarover dezerzijds is bericht in het Verslag van het Mijnwezen over het 1e kwartaal van dat jaar (bijlage der Javasche Courant van 16 Juli 1901 n°. 55, blz. 13—14), en in het Verslag over de Geologische en Mijnbouwkundige onderzoekingen in de residentie Menado gedurende het jaar 1901. (Jaarboek v. h. Mijnwezen 31e jaargang. 1902, blz. 147—148).

[1]) Niet in 1838. We volgen hierin Prof. Dr. A. WICHMANN, (Mon. Ber. d. D. Geol. Ges. Dl. 62, Jaarg. 1910, blz. 592).

[2]). In 1845, (Natuurk. & Geneesk. Arch. voor Nederlandsch Indië, 3. 1846 blz. 603), en in den nacht van 20 op 21 en op 24 Juni 1890, in de opgaaf over dat jaar in het Nat. Tijdschr. v. N. Indië Dl. LI blz. 321 in verband gebracht met de uitbarsting van den Makian op 29 en 30 Juni, doch door WICHMANN en de SARASIN's wel terecht, aan den Sopoetan toegeschreven.

[3]) Door de uitvoerige samenstelling in dat werk van de oudere mededeelingen over de vulkanen der Minahassa kunnen verwijzingen hier gevoegelijk achterwege blijven.

In 1904 toonde, naar bericht van den heer A. Limburg te Tomohon, (Nat. Tijdschr. v. N.-Indië, Dl. LXV blz. 125), de Mahawoe eenigszins verhoogde werking. Deze berg schijnt na de laatste uitbarsting van omstreeks 1789 in rust te hebben verkeerd, doch was nu sedert enkele jaren weer aan het rooken gegaan.

Eindelijk volgden in 1906 en 1907 de later te bespreken uitbarstingen in het Sopoetan-gebergte.

De nieuwe solfatare van 1901 ligt in een soort atrio tusschen den eigenlijken Sopoetan en den noordelijk daarvan verloopenden rug Rindengan, blijkbaar een stuk van een ouderen kraterrand. Hoe deze rand verder verloopt is echter niet zoo duidelijk. Over het geheel is het relief van het Sopoetan-gebergte niet gemakkelijk te begrijpen. Men merkt in de berichten van de verschillende bezoekers dat ze voelen zich op onzeker terrein te begeven, waar ze de omgeving van den Sopoetan-kegel hebben te bespreken.

Zelfs over de namen dezer bergen zijn de verschillende reisberichten niet eenstemmig. Tot die verwarring draagt wel het meeste bij dat de inlanders, die hier het beslissende woord moeten hebben, met de veldwinnende vereuropeaniseering, zelf niet goed meer op de hoogte zijn, en soms hun voorlichting zoeken in die verslagen, een zeker verrassend gevolg van het beschavingswerk, maar niet bepaald bevorderlijk aan de verbetering van vroegere misvattingen. Daarbij hebben soms plekken afzonderlijke namen gekregen, welke naar onze begrippen daarvoor in het geheel niet in aanmerking komen, zoo de naam Kĕtengen voor het gedeelte van den Rindengan-wand waar het pad naar de Pentoe afdaalt [1]), en dat de verbinding vormt met den zuidelijken Sempoe-rand. Voor den berg Sempoe werd mij ook de naam „Kinaälidan" aangegeven; dit moet beteekenen: de plaats waar een boom ontworteld is [1]), en zal dus oorspronkelijk wel niet de naam van een geheelen berg of rug geweest zijn. Wat op het kaartje als Sempoe is aangegeven heet bij de Sarasin's blijkens hunne beschrijving „Kelelondei" (= omgekeerde prauw), wat op het gestrekte afgeronde profiel wel eenigszins toepasselijk is. Hun Sempoe of Keleloeak [2]), is de gekartelde rug zuidelijk van het van de nederzetting Kelelondei komende pad en noordelijk van den ouden vulkaan Manimporok. Om de bovengemelde redenen moet ik in het midden laten welke benamingen de juiste zijn.

Belangrijker dan deze simpele namen-kwestie is het juiste begrip van de vulkaan-groep zelf. Dat dit zoo moeielijk te verkrijgen is,

---

1) Volgens inlichtingen van Dr. theol. S. Schoch hulpprediker te Tomohon.

2) *Londei* is een der vele soorten van kleine roei- en zeilvaartuigen, *loeak* de Indische boschkat, bij de Maleiers gewoonlijk *moesang* of *moensang* genaamd.

is wel in de eerste plaats het gevolg daarvan dat in het betrekkelijk kleine bestek van de ongeveer met ons kaartje samenvallende kruin van het massief meerdere groote kraters bijeen, zelfs gedeeltelijk over elkaar heen liggen, en zoodoende elkaars relief-vorm hebben verstoord. Daarbij is dan nog aan de daarvoor gunstige zijden de erosie gekomen als verdere oorzaak van vervorming. Ten slotte is alles overdekt door het uitgeworpen gruis en lapilli van den jongsten, thans alles beheerschenden Sopoetan s.s.; de groote trekken van het relief zouden daardoor alleen wel niet zijn uitgewischt, maar het heeft hier toch wel tot verdere vervaging meegewerkt; de kleinere oneffenheden werden genivelleerd, de tegenstellingen tusschen kraterbodem en wanden verflauwd, vooral waar deze laatste reeds waren afgestort, en eindelijk maakt het eenvormige, slechts tegen enkele steilten afgebroken, grauwe gruis-kleed de onderscheiding op het oog der verschillend geaarde vulkanische vormingen vrij wel ondoenlijk.

In zulke gevallen is een gedetailleerde topographische opneming van het vulkaanstelsel nog het beste hulpmiddel om de ingewikkelde verhoudingen daarin open te leggen en de geologische waarnemingen behoorlijk te interpreteeren. Hoewel de opnemingen bij het onderzoek in 1901, onder dezerzijdsche leiding uitgevoerd, in hoofdzaak door den heer W. van den Bos, topograaf bij het Mijnwezen, beperkt bleven tot de nadere omgeving der ontstane solfatare, geeft het daaraan ontleende kaartje toch gelegenheid de opvattingen der vroegere onderzoekers eenigszins aan te vullen.

Door Koorders is voor het eerst het juiste inzicht uitgesproken dat de bergrug noord van den Sopoetan s.s., de Rindengan-Tonderoekan-rug, een ouden kraterrand uitmaakt. Hij vatte het Sopoetanmassief op als het overblijfsel van een enkelen ouden vulkaan, zijn Rindengan-vulkaan, waarop de Sempoe, — bij hem identiek met Kelelondei, — en de Sopoetan secundaire en dus jongere kraters zijn. Minder duidelijk is wat door hem onder Sempoe of Kelelondei wordt begrepen.

De Sarasin's resumeeren hunne waarnemingen aldus, (l.c. blz. 59), dat zij den Sopoetan s.s. als hoofdkegel den Kelelondei (en den Manimporok) ter zijde stellen. Het komt mij voor dat zij hiermede aan de met Kelelondei bedoelde verhevenheid toch wel wat te veel zelfstandigheid toekennen. Doch afgescheiden hiervan behoeft thans niet meer te worden getwijfeld aan de aanwezigheid van een grooten ouden rand, door hen de Kelelondei-somma genoemd, waarvan hun Sempoe een zuidelijk, het langs de beek Masem verloopende gedeelte van Koorders' Rindengan-Tonderoekan-wand een noordelijk en westelijk brokstuk uitmaakt.

Op grond mijner waarnemingen en aan de hand der opname meen ik nu te mogen besluiten dat de beide voorstellingen moeten worden vereenigd, en dat dus in werkelijkheid, buiten den Manimporok, twee oude kraters aanwezig zijn, zooals op het kaartje in streepjes-lijnen is aangegeven. Om zooveel mogelijk in overeenstemming te blijven met de genoemde onderzoekers, worde het best de zuidwestelijke als *Rindengan-krater*, de noordoostelijke als *Sempoe-krater* aangeduid.

Oogenschijnlijk verschilt deze opvatting niet veel van die der SARASIN's, zooals zij wel niet in den tekst maar op hun kaartje der Minahassa (l.c. Taf. XI) tot uiting komt, waar om den Sopoetan-kegel heen, aan de zuid-, west- en noordwestzijde een wijde ringwal is aangegeven. Zij grondden zich daarbij (l.c. blz. 60 en 61) op het voorgebergte dat aan de zuidwestzijde het kegel-profiel onderbreekt, en door RINNE [1]) als somma is herkend. Daaruit komen zij tot de voorstelling van een ouden Sopoetan-krater concentrisch om den tegenwoordigen, en behoorend bij dezen relatief jongen vulkaan, alzoo niet tot de oude kraterrand-fragmenten welke toch ongetwijfeld in de ruggen noord van dien kegel zijn bewaard gebleven. Juist naar die zijde blijft dan ook hun oudere Sopoetan-rand open, en achten zij zelfs, om die somma, mogelijk dat van de drie vulkanen, Sopoetan, Manimporok en Kelelondei, de eerste de oudste is.

Bij mijn eerste bestijging van den Sopoetan in Mei 1899, van Tombatoe uit, wilde ik, na den krater van zuidoost te hebben bereikt, ook de bedoelde somma, *Sopoetan Patepangan* genaamd, bezoeken. Een ontzettende slagregen deed echter de afdaling ontaarden in een wilde vlucht naar het bivak, en dwong ook mij dat voornemen op te geven; later heb ik er geen tijd meer voor gevonden. Ik kan dus geen bewijs aanvoeren voor mijn vermoeden dat we hier niet te maken hebben met een vroeger stadium uit de wordingsgeschiedenis van den eigenlijken Sopoetan, maar wel degelijk met een zuidwestelijk stuk van den ouden Rindengan-rand. Het is zeker opmerkelijk dat deze Sopoetan-somma verder om dien berg heen, dus over het grootste gedeelte van den omtrek, zelfs door geene onregelmatigheid in de hellingen te vervolgen is, en juist daar behouden bleef waar zij het diametraal tegenover gelegen stuk Rindengan-wand op ongezochte wijs aanvult, waarmede zij naar schatting ook in de hoogte-ligging genoegzaam overeenstemt. Naar mijne zienswijze zou dus in het zuidelijk gedeelte van den Rindengan-krater de Sopoetan-vulkaan zijn

[1]) Prof. Dr. F. RINNE: Skizzen zur Geologie der Minahassa in Nord-Celebes. Zeitschrift d. Deutschen Geol. Gesellschaft Pl. LII 1900, Sep. bladz. 8 en Beilage-blatt II en III.

ontstaan, welks erupties dezen als enkelvoudig te beschouwen vulkaankegel hebben opgeworpen in een ongestoorde reeks van uitbarstingen.

Ook binnen den Sempoe-krater is een berg ontstaan, — de Sempoe van het kaartje, — echter zonder krater. Op de photographie in de reeds aangehaalde verhandeling van Rinne (Beilageblatt VII boven), genomen van zuid, ligt deze berg rechts van de Walèlang (= Walirang). Het oostelijkste gedeelte ontbreekt, doch stemt nagenoeg overeen met het andere einde. De vorm herinnert aan dien van den heuvel welke in den grooten tegenwoordigen krater van Oena-Oena (Tomini-bocht) bij de eruptie van 1898 moet zijn verrezen; (Verslag v. h. Geol. en Mijnb. Onderzoek in de residentie Menado over het jaar 1900, Jaarb. v. h. Mijnwezen in N. Indië, 30ste jaarg. 1901 blz. 118). Vermoedelijk is in beide gevallen de kern, welke op Oena-Oena evenals het omgevende kraterlandschap door massa's zand, aan den Sempoe door gruis is overdekt, een naar buiten geschoven massa, iets dus als in 1904 in den krater van het vulkaan-eiland Roeang is ontstaan, (l. c. 38ste jaarg. 1909 blz. 222 e.v.), en zich bij de uitbarsting van 1906 ook in de onmiddellijke nabijheid van den Sempoe moet hebben voorgedaan. Bij zulk een ontstaan moet, zoowel aan den Sempoe als te Oena-Oena, de opening, waardoor de massa naar buiten is gekomen, liggen recht onder het hoogste gedeelte van de kruin, anders dan aan den Roeang, waar de opschuivende massa al spoedig de geheele krater-ruimte vulde.

De beide oude ringwallen, zooals zij uit het tegenwoordig beloop der wanden op het kaartje zoover mogelijk zijn gereconstrueerd, grijpen voor een klein gedeelte over elkaar, tot een breedte van omstreeks 150 M. in maximum. Sedert deze kraters tot rust zijn gekomen moeten zij zich echter hebben verwijd door het afstorten hunner wanden, welke zoover zichtbaar uit een door zure dampen ontleede, gebleekte en vermurwde, tufachtige massa bestaan.

Veel kan die verwijding echter niet hebben bedragen, dit blijkt reeds uit de begrenzing, op het kaartje in dunnere streeplijnen aangegeven, van wat ook nu nog als kraterbodem kan worden herkend. De wanden der solfatare Walèlang leeren dat de oude kraterbodem dáár niet of slechts over geringe diepte uit erosie-puin bestaat en dus tijdens het eindigen der werkzaamheid niet noemenswaardig lager lag dan nu, en daardoor tevens dat dit tijdstip niet zoo heel ver terug ligt.

Deze beschouwingen, waarbij men zich op het kaartje de vermoelijk eerst in het begin der 19de eeuw ontstane solfatare Walèlang en de haar omgevende inbuiging der hoogtelijnen moet wegdenken, verklaren èn de neusvormige uitloopers welke van de bergwanden

in de gemeenschappelijke snijdings- of aanrakings-zone van het ringsysteem dringen, èn het onduidelijke relief in het middengedeelte dier zone west van de solfatare.

In de omstandigheid dat van de beide kraterranden, voor zoover nog aanwezig, die van den Rindengan ondanks zijn grootere hoogte beter is bewaard gebleven en dáár de tegenstelling tusschen rand en bodem meer uitkomt dan bij den Sempoe, ligt een aanduiding dat eerstbedoelde krater jonger is, althans later tot rust is gekomen dan de andere. In dat gedeelte van het stelsel waar de beide kraters als het ware interfereeren, gaat de Rindengan-wal, de plek op het kaartje als Ketengen aangeduid, nagenoeg ongestoord door, en is het onzekere relief naar de Sempoe-zijde gekeerd. De ringvormige vlakte wordt hier, naast de solfatare, nog onderbroken door een lage onregelmatige verheffing. Zeker is het feit dat de Sempoe-kraterbodem globaal ruim 100 M. hooger ligt dan de Rindengan-bodem hierbij van invloed; maar het komt mij voor dat het relief in dat midden-vak er toch geheel anders zou uitzien zoo de eerste gelijktijdig met of later dan de Rindengan tot rust ware gekomen.

De Sempoe-krater vormt vrijwel een cirkel met 2,8 à 3 KM. als middellijn. Van den Rindengan-krater kunnen de afmetingen niet worden opgegeven, omdat de zuid- en westzijde door den Sopoetan onzeker zijn en het kaartje naar die zijden onvolledig is. Hij schijnt een gestrekten vorm te hebben gehad met de lengte-richting in NNO-ZZW. Uit het kaartje vinden we voor de lengte een minimum van 2,8, voor de breedte evenzoo ± 1,8 KM. Dit zijn, voor den Indischen Archipel, geen overweldigende afmetingen; maar ze zijn toch belangrijk genoeg om te doen inzien dat de uitgeworpen massa's, zoo slechts eenigszins daaraan geëvenredigd, tot ver weg een overheerschende plaats moeten innemen in de samenstelling van het omgevende terrein.

De Midden-Minahassa nu bestaat voor zoover zichtbaar in hoofdzaak, zuidelijk van het Sopoetan-gebergte onder de dunne laag Sopoetan-zand zelfs geheel, uit licht gekleurde puimsteen-tuf in gelaagde afzetting, waarvan de herkomst tot dusver nog zeer onzeker is. De gesteenten der Minahassa-vulkanen behooren meestal tot andesiet [1]), en wijzen reeds door hunne donkere kleur, ook in de slakkige of puimsteenachtige ontwikkeling, dikwijls ook door de aanwezigheid van olivien op basische samenstelling. Dit geldt wel het meest voor het in historischen tijd door de vulkanen geleverde

---

1) Verg. Prof. Dr. H. Bücking: Beiträge zur Geologie von Celebes; Sammlungen des Geol. Reichs-Museums in Leiden. Ser. I, Dl. VII, afl. 1, blz. 199—202.

materiaal; (Sopoetan s.s., Batoe Angoes en Batoe Angoes baroe). Dat van den eigenlijken Sopoetan onderscheidt zich van al het andere materiaal uit de omgeving door de constante bijmenging van veel olivien, en nadert hierdoor wat de samenstelling betreft tot bazalt. De regel dat, waar in onderscheiden perioden der eruptiviteit verschil bestaat in de samenstelling van het magma, alsdan het jongste magma meer basisch is, moge niet steeds opgaan, aan het Sopoetan-gebergte wordt hij zeer zeker bevestigd. Wat ik in de Minahassa heb gezien heeft mij steeds den indruk gegeven dat er een zekere tegenstelling bestaat tusschen deze andesietische vulkaan-gesteenten en de lichte puimsteentuf, en althans voor de gelaagde tuffen is duidelijk dat de afzetting daarvan behoort tot een nu afgesloten tijdperk. Op goede gronden mag dus worden aangenomen dat de eigenlijk Sopoetan niets met het ontstaan dier tuffen te maken heeft. In hoever die uiterlijke tegenstelling beantwoordt aan meer wezenlijke petrographische en chemische verschillen, en of ook nog andere der Minahassa-vulkanen aldus kunnen worden uitgeschakeld, deze beide vragen moet ik vooreerst onbesproken laten; onze bij het Menado-onderzoek verzamelde gegevens wachten nog steeds op eindbewerking en staan niet te mijner beschikking.

Mocht op afdoende gronden de opvatting van de Tondano-hoogvlakte met haar kamvormigen oostrand en daartegen aangelegerde zeewaarts afglooiende tuflagen als een reuzen-vulkaan, definitief onhoudbaar blijken, wat mij waarschijnlijk voorkomt, zoo zal voor die tuffen zonder bezwaar een herkomst van elders kunnen worden ingeroepen.

Anders is het op de zuidelijke flanken van het hoogland. De tuflagen komen hier voor in terrein dat onmiskenbaar behoort tot den gemeenschappelijken vulkaan-voet van de Sopoetan-Manimporok-groep. Hier dus heeft hare aanwezigheid de bewijskracht die we er bij de evenbedoelde Lembean-keten vooralsnog aan moeten ontzeggen. Eenmaal gerechtigd tot de conclusie dat de oudere vulkanen van die groep het materiaal voor de puimsteen-tuf hebben geleverd, voor zoover dit hun eigen mantel vormt, mogen we ook gereedelijk aannemen dat de erupties uit deze groote kraters tot ver in de omgeving het puimsteentuf-materiaal hebben verspreid. Bevestigt zich dat zulk materiaal ook de ringwallen en bodems van Rindengan en Sempoe samenstelt, dan is een meer direct bewijs geleverd voor de rol welke hier dezen vulkanen wordt toebedeeld.

Ten opzichte der ligging bestaat tusschen de solfatare van 1901 en de naburige Walèlang bijna volkomen overeenstemming. In beide gevallen ligt de solfatare aan de beek-geul in de vlakke

dal-strook volgens de lengte-richting ingesneden, de Walèlang aan de beek Masem, de solfatare van 1901 aan de Pentoe. Aangaande de Walèlang is hierbij op te merken dat de naam Masem door enkele schrijvers ook aan de solfatare wordt gegeven; de SARASIN's o. a. spreken zelfs van *Masem-krater*; dit moet op misverstand berusten; de naam *Masem* komt uitsluitend aan de beek toe. Deze solfataren tot de kraters te rekenen, gaat slechts aan voor zoover men daartoe de zoogenaamde explosie-kraters wil brengen. Men kan inderdaad even goed van water- als van modder-vulkanen spreken; maar dan behooren tal van geysirs tot de vulkanen. Onze solfatare vereenigt kenmerken van de explosie-kraters, van de modder-vulkanen en van de geysirs. Een verhoogde rand, het teeken van voortgezette eigenlijke eruptieve werking, ontbreekt echter, ook bij de reeds veel langer bestaande Walèlang; die werking uitte zich bij het ontstaan doch verder niet.

Waar de verschillende schrijvers de Walèlang voorstellen als een meertje en vermelden dat dit geen afvloed heeft, is het misschien niet overbodig er op te wijzen dat zij wel degelijk een verwijding vormt van het bovenste, hier nog drooge gedeelte van het Masem-ravijn. Op de teekening bij RINNE (o. c. Beilagebl. VI), is het ravijn zoowel op- als afwaarts te zien; aan de afwaartsche zijde is de solfatare echter afgesloten door een laag, ± 20 M. boven den waterspiegel rijzend zadeltje, als het ware een lagen dam, welke kennelijk bij grooten water-toevoer als overlaat dienst zou doen. Eerst een eind afwaarts begint het ravijn zelf, gevoed door zijtakjes, water af te voeren. De naam der beek wijst intusschen reeds aan dat daarin ondergronds althans een deel van het wrange, met zuur beladen water der solfatare terecht komt. Drooggevallen modderige landtongen, voornamelijk aan den linkeroever, doen zien dat de waterstand vroeger hooger geweest moet zijn dan nu; de vorming van den overlaat kan daardoor een verklaring vinden.

Bij de solfatare van 1901 is de kolk enkele meters ter zijde van de beek gelegen, in den linkeroever; het gat is naar de beek toe niet open, doch heeft aan den hoek afwaarts een smalle verbinding met het bed en daar door heen liep het opwellende modderwater in een vrij krachtigen stroom in het heldere water der Pentoe uit. Het plotseling troebel worden van dezen bij Amoerang uitmondenden bergstroom is dáár opgemerkt en zou indien men dáár van het juiste tijdstip aanteekening had gehouden, hebben kunnen dienen om over de toedracht bij het ontstaan der solfatare eenige opheldering te verkrijgen.

9

De warme bron Roemèrēga afwaarts aan de Pentoe, welke zich door thans nog slechts flauwe, eenigszins zwavelig riekende dampen als oude solfatare te kennen geeft, ligt weer vlak aan het Pentoe-bed.

Volgens de SARASIN's moet ook aan den Sempoe nog een tweede solfatare aanwezig zijn, noord van de centrale verheffing en dus ook hier binnen den ringwal. Of zij ook vlak aan de beek, dus hier de Masem, ligt is mij niet bekend. Dat dit echter bij al de drie besproken solfataren het geval is, moet toch wel iets meer dan bloot toeval zijn, en duidt m. i. aan dat de eigenlijke zetel der werking, waarvan de solfataren de uiting zijn, zeer dicht onder de oppervlakte moet liggen, om op de plaatselijke verschillen zoo plaatselijk te kunnen reageeren.

Ter hoogte der solfatare van 1901 wordt de ringvlakte van den Rindengan onderbroken door een steilflankigen heuvelrug, om de daarop aangetroffen groep van blokken, een opvallend verschijnsel in de omgeving van enkel gruis en kleine lapilli, vermoedelijk een ondergedekte oude bloklava-stroom, uit of aan den voet van den Sopoetan-kegel te voorschijn gekomen en radiaal naar den ringwal toe voortgeschoven. Hierboven (blz. 114) is reeds aangeduid dat in de onmiddellijke nabijheid zulk een langzame eruptie in 1906 en 1907 in eenigszins gewijzigden vorm zich heeft herhaald. De omvangrijke eruptief-massa welke daarbij is te voorschijn gekomen, is op het kaartje, naar aanwijzingen van Dr. SCHOCH, ingeschetst. In het tweede gedeelte zal hierop nader worden teruggekomen.

De solfatare ligt juist daar waar de bedoelde heuvelrug tegen de Pentoe eindigt. Van de beek-geul, welke niet breeder en dieper zal zijn dan twee meter, is de linkerrand thans nog slechts moeielijk te herkennen; die geul-wand gaat nu geleidelijk over in den daarboven aansluitenden heuvelvoet door de gelijkmatige bedekking met modder door de solfatare uitgeworpen. Dit glooiende modderveld had een eigenaardig parallel gestreept uiterlijk door de afwaartsloopende rillen, welke de regens er in hebben uitgespoeld tot op het onder gedekte Sopoetan-gruis.

De solfatare zelf, een poel naar schatting drie tot vier meter wijd, destijds in een toestand van hevig koken, ligt in een steilwandig gat dat bij de eerste damp- of modder-doorbraken moet zijn ontstaan, sedert door nastorting aan de hooge zijde zich had vergroot en tijdens ons bezoek aan den rand ongeveer twaalf meter wijd zal geweest zijn. Er was geen denken aan in dit gat en tot vlak aan de heete kolk te komen. Wat hier aan maten is gegeven zijn dan ook slechts ruwe schattingen. Staande op den rand was ik niet in staat me volledig rekenschap te geven van wat er in die kolk

onder de zware dampwolk eigenlijk gebeurde. Maar van uit de korte nauwelijks drie meter lange verbinding van dat gat schuin afwaarts naar het Pentoe-bed konden we waarnemen dat het koken gepaard ging met het opwerpen van rechte stralen, welker hoogte tot waar ze in den stoom onzichtbaar werden op omstreeks een meter kon worden geschat, en welker ontstaan ongetwijfeld verband houdt met de viscositeit der kokende massa, doch tevens wijst op den hoogen druk waarmede deze, vermoedelijk door meerdere nauwe kanalen, werd toegevoerd. In de naaste omgeving was een reuk van zwavelwaterstof goed, bij wijlen zelfs sterk waarneembaar.

Bij gemis eener directe temperatuur-bepaling moge worden vermeld dat in een flesch met het modderwater geschept uit den afloop naar de Pentoe, en reeds door regen- en beekwater afgekoeld, de thermometer toch nog 75° C. aanwees. Het gehalte van dit modderwater aan gesuspendeerde vaste stoffen bedroeg 12,2 volumenprocenten.

Aan een monster voor scheikundig onderzoek opgezonden naar het Hoofdbureau van het Mijnwezen, werden — door den mijningenieur E. C. Abendanon — bepaald, (Verslag van het Mijnwezen van het 9e kwartaal van 1901, bijlage der Jav. Ct. van 15 Nov. 1901 n°. 91 blz. 1-2):

A. Modder, bij 120° C. gedroogd:

In HCl onoplosbaar 83,35 %
waarin SiO_2 73,95 % (misschien bedoeld van het residu, alsdan ten rechte 61,64 %);
In HCl oplosbaar:

			83,35 %
Fe_2O_3	0,0455 gr.	=	2,27 „
Al_2O_3	0,1680 „	=	8,40 „
CaO	0,0555 „[1]	=	1,44 „[1]
			95,46 %

Of door directe bepaling van de overschietende 4,54 % contrôle is uitgeoefend blijkt niet. Dat overschot zou moeten bevatten voornamelijk het gehalte aan alkalien en misschien colloidaal, in oplos-

[1] Indien deze cijfers eveneens betrekking hebben op de hoeveelheid van 2 gr. modder aangewend voor bepaling van Fe en Al, zijn ze met elkaar in strijd.

sing gegaan kiezelzuur, waarop, evenals op de mogelijke aanwezigheid van vrij $Si\,O_2$, niet schijnt te zijn gelet.

B. Per 300 cM^3 van het water verkregen:

Al_2O_3 0,0265 gr. = 0,88 gr. p. L., (zou moeten zijn 0,088 gr. p. L.)
$CaCO_3$ 0,1575 „ = 0,714 „ $CaSO_4$ p. L.
$BaSO_4$ 0,6540 „ = 0,96 „ H_2SO_4 „ „ (ten rechte 0,917 gr. p. L.)

HCl, HNO_3, Mg en K-zouten afwezig, sterk zure reactie door vrij zwavelzuur.

De tegenstrijdigheid in de opgaven laat slechts vermoeden dat het water bevatte per liter:

gebonden door Al_2O_3 0,253 gr. zwavelzuur
„ „ CaO 0,514 „ „
0,767 gr. „

en dus per liter 0,917 — 0,767 = 0,150 gr. vrij zwavelzuur.

Zwavelwaterstof kon te Batavia niet, doch aan de bron met de betrekkelijk grove reactie der verkleuring van zilvermunten zeer duidelijk worden aangetoond. Het verdwijnen van H_2S, waarschijnlijk minder door ontwijken dan door omzetting in H_2SO_4, is reeds Heringa opgevallen [1]).

Voor zoover de bepalingen strekken mag worden ondersteld dat het water enkel door het gewone proces is gemineraliseerd, uitlooging van gesteenten door gevormd zwavelzuur. Waarschijnlijk zou dit meer kenbaar zijn, zoo de onderzoeker ook ijzer en vooral natrium had bepaald, in plaats van zich merkwaardigerwijs tot kalium te beperken, welks afwezigheid opvallend, maar overigens in zoover niet bevreemdend is, waar we hier hoofdzakelijk toch met plagioklaas-gesteenten te maken hebben.

Zonder behoorlijke analyse kan op de vraagpunten welke zich vastknoopen aan de scheikundige samenstelling van het solfatare-materiaal niet worden ingegaan; hoe ongaarne ook moet ik mij er toe bepalen ze slechts aan te duiden, ten betooge dat zij niet van belang ontbloot zijn. Zoo zou de samenstelling van de modder kunnen helpen de vraag te beantwoorden bij welke phase van het vulkanisme zich het ontstaan der solfatare aansluit, bij de basische Sopoetan-erupties, dan wel — als nawerking — bij de Rindengan-Sempoe-werkzaamheid met hare zuurdere producten. Zoo het hooge opgegeven kiezelzuur-gehalte als vaststaand en oorspronkelijk had

---

[1]) Joh Heringa: Onderzoek van eenige bronnen en modderwellen in de Minahassa. Nat. Tijdschr. v. N.-Indië Dl. LIV blz. 93 e.v. Zijn meening dat de opgemerkte zwavelwaterstof-reuk slechts aan de atmospheer ter plaatse eigen, en het water zelf daarvan vrij zou zijn, is voor ons geval dus niet geldig.

mogen worden beschouwd, had aanleiding bestaan verband te zoeken met den daciet, welke RINNE aan de Walèlang heeft gevonden [1]), waarmede we dan mogelijk een eruptieve phase van nog zuurder materiaal en vermoedelijk hoogeren ouderdom op het spoor zouden zijn gekomen. Bevestiging van het vermoeden zooeven geopperd omtrent de mineraliseering van het water zou daarentegen een aanwijzing kunnen zijn dat we in de solfatare slechts hebben te zien de uitwerking van het samentreffen van infiltreerend atmospherisch water met heete, sulfiden bevattende massa's, dus een verschijnsel van slechts gedeeltelijk vulkanischen aard. Voor deze opvatting zou dan nog steun zijn te vinden in de omstandigheid dat vele der met de modder uitgeworpen steenen betrekkelijk rijk zijn aan pyriet.

In Maart 1901 strekte zich het modderveld om de bron uit over eene oppervlakte welker lengte ik destijds schatte op ruim 250 M., in de richting langs de Pentoe opwaarts. Afwaarts reikte de modderbedekking veel minder ver, nauwelijks honderd meter; aan den rechteroever der Pentoe, waar de K tengen-Rindengan-wand de uitbreiding zijwaarts belette, was zij echter ook in de richting op- en afwaarts beperkt. De bron heeft dus in het door haar toedoen ontstane modderveld een zeer excentrische ligging. Dat bij het ontstaan aan de bergwaartsche zijde een aanmerkelijke gronddikte is weggeslagen, was ter plaatse wel te zien; opmerkelijk is nu dat wij de kolk van het er vlak tegenaan liggende Pentoe-bed gescheiden vonden door een overeind gebleven smal grondstrookje, slechts afgebroken door de geul welke het bronwater zich als afvoer naar de beek had ingegraven; terwijl toch verwacht mocht worden dat de groote hydraulische druk aan de zwakste zijde, dus naar het beekbed toe, de grootste uitwerking moest hebben gehad. Beide verschijnselen worden m. i. slechts begrijpelijk als men aanneemt dat de eerste doorbraak niet verticaal doch schuin naar boven en van de Pentoe weg, dus ongeveer naar de Sopoetan-as, was gericht.

De laatstbedoelde eigenaardigheid vond ik ook aan de bron Roemèr ga. Zij ligt rechts van de hier reeds een vrij sterk bergstroompje geworden Pentoe, aan den voet van een slechts enkele meters van het beekbed verwijderden wand, welke de ravineerende overlegering van het lichtgrijze tufachtige materiaal door het zwarte Sopoetan-zand te zien geeft. De bodem van het gat gevormd door dien wand en den kleinen dam aan de beek-zijde is met lauw-warm, helder water bedekt,

---

[1]) Prof. Dr. F. RINNE: Beitrag zur Petrographie der Minahassa in Nord Celebes. Sitz. Berichte der K. Preussischen Akademie der Wissenschafte, Phys.-Math. Classe, 1900 XXIV blz. 482/483.

dat ook weer aan de beneden-zijde naar de beek afvloeit. Eigenlijke wel-pijpen heb ik niet gezien.

Ca. 40 M. opwaarts, ongeveer een kilometer beneden de nieuwe solfatare, vormde de modderstroom nog een afzonderlijke middenstrook in het hier omstreeks $1^1/_4$ M. breede en 0,1 M. diepe waterbed der Pentoe, met een temperatuur van ± 70°. Dat hier nog geen vermenging had plaats gegrepen mag m. i. wel als een andere aanwijzing gelden van de viscositeit der modder, gevolg weer van de vermoede aanwezigheid daarin van colloïdaal, vrij kiezelzuur. Ook hier nog kon de aanwezigheid van zwavelwaterstof in de modder, en op de reuk in de atmospheer, worden vastgesteld. Aan weerszijden van het bed was een ca. 1 M. breede strook zachte, grijze modder blijkbaar afkomstig van sterkere perioden in de uitvloeiing, toen de afloopende modderstroom het heele bed vulde.

Zelfs op den rand der nieuwe kolk konden we, ondanks het woeste koken daarbinnen, niet merken dat naar buiten modder werd rond gespat. Dit moet geschied zijn bij nog veel krachtiger werking, welke dus aanvankelijk een paroxysmalen aard moet hebben vertoond. Tegen de vervaarlijke regens, zooals men die alleen op de bergen in ons tropische archipel-klimaat kan genieten, zou dat slechts tot vijf centimeter dikke modderlaagje zeker niet bestand zijn gebleven, gedurende de paar weken die tijdens ons bezoek sedert het ontstaan der bron reeds moesten zijn verloopen. Ik heb gemeend daaruit het besluit te mogen trekken dat zulke paroxysmale verhooging der werking zich meermalen moest hebben herhaald. Het is trouwens wel te verwachten dat bij dergelijke nieuw ontstane bronnen eerst na wellicht vrij langen tijd een toestand van permanent evenwicht intreedt. Zelfs schijnt de van vóór 1821 dagteekenende Walèlang[1]) in 1899, toen zij door Rinne werd bezocht, nog niet in den toestand van gelijkmatige werking te hebben verkeerd. Van daar dan ook vermoedelijk dat de schildering van haar toestand in de verschillende reisbeschrijvingen nog al uiteen loopt. Geheel tot rust was deze solfatare trouwens ook nu nog niet gekomen. We namen eenig borrelen waar nabij den noordoost-hoek, en af en toe in een klein rond plasje in het half drooggevallen westelijke gedeelte, op de plaatselijk met zwavel overkorste landtongen.

Bij alle oogenschijnlijke tegenstelling tusschen de kokende kolk van 1901, het betrekkelijk rustig dampende, maar 300 bij 160 M. groote meer van de Walelang en het lauwwarme poeltje der Roemĕrega, zijn de verschillen m.i. toch slechts gradueel, ook wat de

---

[1]) Door Reinwardt vermeld, die deze solfatare in 1821 bezocht.

grootte betreft. Talrijke min of meer straalsgewijze scheuren aan den voet van den K tengènwand, waarin de witte ondergrond en wat zwavel zichtbaar was, en welke eenigszins een denkbeeld gaven van den grooten onderaardschen druk die den modderstroom naar buiten heeft gedreven, gaven tevens den indruk dat bij onverminderde kracht de kolk zich ook naar die zijde nog aanmerkelijk zou vergrooten.

Deze barsten zijn wel te onderscheiden van de over vrij groote lengte verloopende fijne scheuren, bijna haarspleten, waargenomen in het gruisveld bezuiden onzen Sempoe, en boven aan den Sopoetan-kegel nabij den kraterrand en tot omstreeks vijftien meter langs de noordelijke en noord-oostelijke helling naar beneden. Hier volgen zij vrijwel de niveau-lijnen. De uit dit hoogste gedeelte van den vulkaan-mantel steeds optrekkende damp kwam nu ook uit deze, bij mijn vorig bezoek niet aanwezige spleten te voorschijn.

Bezuiden den Sempoe waren de scheuren gericht ongeveer volgens N 40° O. Zij zijn m.i. van seismischen oorsprong, en als zoodanig ook van elders bekend. Het vrij compacte grove gruis heeft vol doenden samenhang om deze sporen van de uitwerking der aard bevingen niet al dadelijk weer te doen verdwijnen. Versche afstortingen in den Sopoetan-krater bewezen dat het los maken van de rand massa langs concentrisch verloopende lijnen nog iets verder was gegaan. Dergelijke afstorting van bandvormige partijen van den bovenrand is niet tot die laatste aardbevings-periode beperkt; ze is ook door de Sarasin's opgemerkt, (l.c. blz. 60); ze hebben aan den noord-oostelijken wand in een trechtervormige verwijding naar boven toe en eene recht afloopende streeping een grootsche herinnering achter-gelaten.

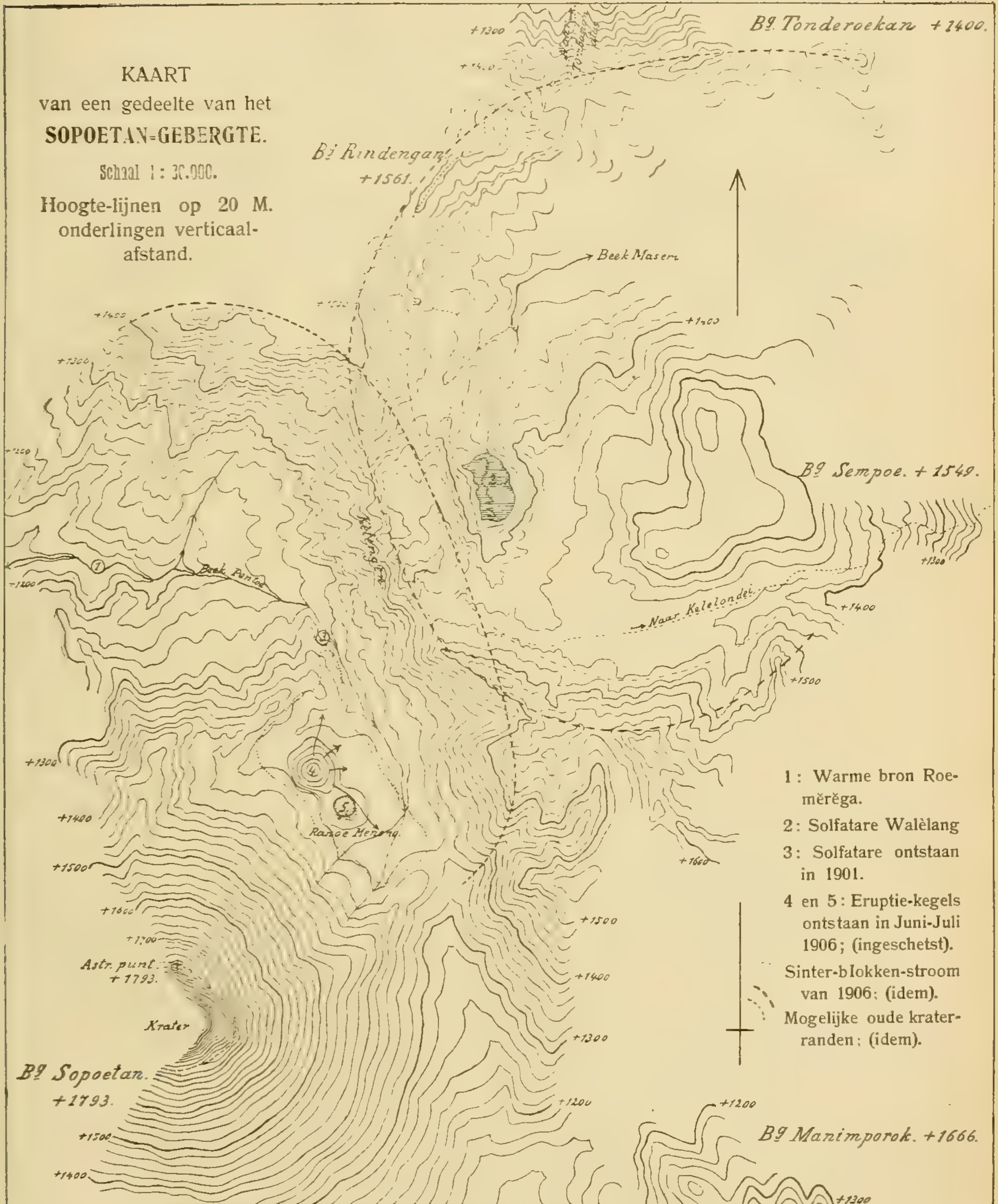
De mededeelingen omtrent de vulkanische verschijnselen in den Oost-Indischen Archipel over 1901, (Nat. Tijdschr. v. Ned.-Indië, dl. LXII, blz. 170), bevatten twee berichten over den Sopoetan. In het eene, een rapport, gedagteekend 14 Februari, van den controleur van Tondano, wordt het verschijnsel in hoofdzaak juist weergegeven. Van een daarin vermelde tweede modderwel is mij echter ter plaatse niets gebleken, en dit wordt trouwens weersproken door het andere bericht, afkomstig van den Heer Limburg, waarin van slechts één nieuw gat wordt gewaagd.

Reeds vóór 4 Februari, de dagteekening dezer mededeeling, moet dus het gat zijn ontstaan. Dat, als daarin vermeld, aanvankelijk asch zou zijn uitgeworpen, wat aan het ontstaan der solfatare werkelijk het karakter eener kleine vulkanische uitbarsting zou hebben gegeven, kon door mij niet meer worden nagegaan. Overigens brengt de aard

van het verschijnsel mêe dat aanvankelijk zand en puin als het ware werd weggeblazen, zonder dat nog aan een echte asch-eruptie behoeft te worden gedacht, echter alleen zoo niet onmiddellijk ook de modder begon te voorschijn te komen.

Wat aan aardbevingsberichten is openbaar gemaakt, (l.c. blz. 188 e. v.), geeft geen volledig beeld van de seismische onrust welke van af 2 Februari tot in Maart, mogelijk nog tot in April, in de Minahassa heeft geheerscht. Er ging in Februari haast geen dag om zonder aardbevingen, welke vooral in de eerste helft dier maand bijna steeds in zwermen optraden, zoodat het veelal ondoenlijk was de afzonderlijke schokken op te geven. De berichten kunnen in zekeren zin geacht worden de kritieke dagen aan te geven. Geen der bewegingen was van bijzonder groote intensiteit; de meeste bleven tusschen de trappen III en VI der schaal Rossi—Forel. In het zuidelijk gedeelte der hoogvlakte van Tondano schijnt door enkele stooten de intensiteit VII (of wel VIII Mercalli) te zijn bereikt. In het Sopoetan-gebergte wijzen de spleten op nog hoogere intensiteit, voornamelijk in het zuidelijke Sempoe-atrio, minder op den Sopoetan zelf waar het relief hun ontstaan moet hebben vergemakkelijkt. Ongevallen zijn in het geheele gebied niet voorgekomen, en van schade is mij bij het onderzoek niets ter oore gekomen. Het was dan ook minder de hevigheid dan wel de veelvuldigheid der aardbewegingen, welke, in verband met de verschijnselen aan den Sopoetan, bij de bevolking onrust, in de zuidelijke negorijen der hoogvlakte zelfs een begin van paniek te weeg bracht. Ons onderzoek had al dadelijk de uitwerking dat tal van gevluchten naar hun woonplaatsen terugkeerden, en zich voor den getoonden angst min of meer schaamden. Eigenaardig was het voor ons Europeanen in een der negorijen bij wijze van vergoelijking te hooren dat slechts de validede inwoners waren gevlucht, zieken en ouden dus aan hun lot waren overgelaten.

Bij onze geruststellende bevinding, (verg. het meer aangehaalde jaar- en het kwartaal-verslag), ben ik voornamelijk afgegaan op het kennelijk verband tusschen de seismische storing eener- het ontstaan der Pentoe-solfatare anderzijds, en op het algeheele ontbreken van eenig ander teeken van verhoogde werking in de omgeving. De Sopoetan-krater van waaruit in de eerste plaats een uitbarsting kon worden gevreesd, te meer waar volgens overlevering zijn vroegere uitbarstingen telkens door een paar aardbevingen werden voorafgegaan, verkeerde in denzelfden toestand van rustige en zwakke fumarolen-werking waarin ik hem bijna twee jaar te voren had gezien. Uit een tweetal bocca's in het zuidelijk gedeelte van den


KAART
van een gedeelte van het
SOPOETAN-GEBERGTE.
Schaal 1 : 30.000.
Hoogte-lijnen op 20 M. onderlingen verticaal-afstand.
Bg. Tonderoekan +1400.
Bg. Rindengan +1561.
Beek Masem
Bg. Sempoe. +1549.
Beek Pentoe
Naar Kelelondei.
Ranoe Menong.
Astr. punt. +1793.
Krater
Bg. Sopoetan. +1793.
Bg. Manimporok. +1666.
+1300
+1400
+1500
+1600
+1700
+1200
1: Warme bron Roemĕrĕga.
2: Solfatare Walèlang
3: Solfatare ontstaan in 1901.
4 en 5: Eruptie-kegels ontstaan in Juni-Juli 1906; (ingeschetst).
Sinter-blokken-stroom van 1906; (idem).
Mogelijke oude kraterranden; (idem).

kraterbodem scheen de stoom-ontwikkeling zelfs iets minder geworden. Daar ook de bestaande solfataren en warme bronnen in hare werking, voor zoover door ons zelf of uit berichten kon worden nagegaan, geene verandering toonden, kon het ontstaan der nieuwe solfatare, ook als hydro-thermaal verschijnsel, geheel als op zich zelf staand en van plaatselijken aard worden beschouwd.

Toen was vastgesteld dat eene andere oorzaak voor de seismische onrust niet bestond, kreeg het samentreffen van de intreding en maximale hevigheid daarvan met het ontstaan der Pentoe-solfatare beteekenis. Een verdere steun voor het aldus waarschijnlijk geworden causale verband was dat, gelijk reeds aangeduid, het pleïstoseiste gebied met de naaste omgeving dier solfatare bleek samen te vallen. Te Tombatoe was de aardbeweging niet krachtiger dan in de Tondano-hoogvlakte, en te Amoerang moeten intensiteit en frequentie overeengekomen zijn met die te Menado. Het schijnt dat over het geheel de seismische verschijnselen zuid en west van het Sopoetangebergte iets zwakker waren dan in het noorden en oosten.

Utrecht, Mei 1911.

Micro-biologie. — De Heer HOOGEWERFF biedt eene mededeeling aan van den Heer Dr. N. L. SÖHNGEN: „*Thermo-tolerante lipase*".

(Mede aangeboden door den Heer Beijerinck.)

Onder thermo-tolerante lipase wordt in deze mededeeling een vetsplitsend-enzym verstaan, dat eene verhitting op 100° Celsius gedurende 5 minuten zonder ontleding verdraagt.

Thermo-tolerante lipase wordt afgescheiden door de microben van de groep der *B. fluorescens liquefaciëns* waaronder in dit verband ook *B. punctatum*, *B. pyocyneum* en *B. liquefaciëns albus* gerekend worden. Het enzym wordt niet gevormd door de groep der *B. lipolyticum*, *B. stutzeri*, *B. fluorescens non liquefaciëns*, noch door *Oïdium lactis aërogenes*, *Aspergillus niger*, *Penicillium glaucum* en *Cladosporium butyri*, welke alle een vetsplitsend enzym afscheiden waarvan de ontleding reeds bij 80° C. plaats heeft.

De meest geschikte voedingbodem voor bovengenoemde smeltende bakteriën is vleeschwater 3 °/₀ pepton terwijl de kultuur met vrucht geschiedt in Erlenmeyerkolven onder aërobe voorwaarden bij ± 23° C.

Infecteeren we zulk een kultuurmedium met een der genoemde smeltende bakteriësoorten, dan is na 6 dagen kultuur door de microben in de vloeistof een belangrijke hoeveelheid thermo-tolerante

lipase afgescheiden, zoodat de kultuurvloeistof in een bij 30° geplaatst vetbuisje reeds na 1 uur de lipasereactie geeft.

De volgende onderzoekingen zijn verricht met kulturen welke 6—10 dagen oud waren.

Bij proeven over de ontleding der microbenlipase door temperatuursinvloeden bleek het vetsplitsend enzym van de groep der smeltende fluorescenten tegen zeer hooge temperaturen bestand.

De hoeveelheid lipase, welke na eene verhitting bij een bepaalde temperatuur en gedurende zekeren tijd nog actief is, kan kwantitatief worden bepaald door middel van titratie der door deze lipase uit vet afgesplitste hoeveelheid vetzuren.

Met behulp van de vetbuisjes-methode kunnen we de hoeveelheid nog actieve lipase in de kultuur schatten door vergelijking, met meer of minder verwarmde preparaten, aangezien de graad van verkleuring van het vet in de buisjes overeenkomt met de sterkte der gebezigde lipasepreparaten, mits de alkaliteit daarvan dezelfde is.

De eerste proeven over de ontleding der lipase door den invloed van hooge temperaturen geschiedden bij 75° C. en werden op de volgende wijze uitgevoerd.

In een waterbad van 75° werden steriele reageerbuisjes gebracht met 10 cM^3 eener lipase bevattende kultuur. Het niveau in de buisjes was ongeveer 3 cM. beneden het niveau van het waterbad. De vloeistof in de buisjes heeft na twee minuten de temperatuur van het waterbad aangenomen, zoodat de aanvang der verhitting van dat oogenblik af gerekend wordt. De verhitting der kultuurvloeistof in de reeks buizen duurde resp. 10, 20, 30, 40, 50 en 60 minuten, daarna werd de inhoud, na snelle afkoeling, overgeschonken in een vetbuisje, dat vervolgens 24 uur bij 30° geplaatst bleef.

Bij de vergelijking van de intensiteit der verkleuring van het vet in de buizen kon worden vastgesteld, dat de lipase door de verhitting slechts in geringe mate was ontleed. Zelfs een uur verhitten op 75° C. veroorzaakt geringe afname in de activiteit der lipase. Analoge proeven bij 84°—85° toonden aan dat na één uur verhitting nog een belangrijk deel der lipase werkzaam was gebleven, echter kon na 40 minuten verwarming duidelijke vermindering der enzymwerking worden vastgesteld.

Deze feiten toonen reeds aan dat de lipase van de groep der *B. fluorescens liquefaciëns* bestendiger is tegen hooge temperaturen dan andere enzymen als diastase, katalase, urease, trypsine enz., welke alle ontleed zijn na eene verhitting gedurende 30 minuten op 75°.

Uit de volgende proeven zal echter blijken, dat het vetsplitsend

enzym der smeltende fluorescenten nog aanmerkelijk hoogere temperaturen weerstaat.

Verwarming der lipase op 96°—97°.

13 Mei 1911 2 uur 43 minuten werden een reeks buizen met kultuurvloeistof in een waterbad van 96°—97° geplaatst. Na een bepaalden tijd daarin te hebben doorgebracht, werden ze snel afgekoeld en de kultuurvloeistof overgeschonken in vetbuisjes. De inwerking op het vet werd na 24 uur staan bij 30° vastgesteld.

		Verkleuring der vetbuisjes 14 Mei te 3 uur
N°. 1	2 uur 45 — 2 uur 55 min.	wit; iets minder dan 00.
,, 2	— 3 ,, 5 ,,	wit; minder dan 1.
,, 3	— 3 ,, 15 ,,	wit; veel minder dan 1.
,, 4	3 ,, 25 ,,	wit; geringe aantasting.
,, 5	3 ,, 35 ,,	nog juist waarneembaar aangetast
,, 6	3 ,, 45 ,,	onveranderd.
,, 00	was niet verhit	wit.
,, 0	was een minuut gekookt	wit als 00.

Analoge proeven genomen den 15den, 20sten en 24sten Mei gaven overeenkomstige resultaten.

Het is duidelijk dat het enzym eene verhitting op 96°—97° gedurende 10 minuten, evenals een kortstondig kooken zonder merkbare ontleding weerstaat.

Merkwaardig is het, dat de enzymwerking der gekookte kultuur dikwijls krachtiger is dan die van de ongekookte kultuur; we moeten dit feit waarschijnlijk daaraan toeschrijven, dat na het kooken de diffusie der lipase uit de afgestorven bakteriënlichamen beter plaats heeft, hetgeen overeenstemt met de waarneming dat het bezinksel uit gekookte kulturen krachtiger splitst dan de bovenstaande heldere vloeistof.

Met gekookte lipase zijn den 1sten Mei de volgende proeven genomen.

Vier Erlenmeyerkolven van 100 cM³ inhoud waren elk voorzien van 1 gram vet, 10 cM³ $^1/_5$ N natriumcarbonaat oplossing en 0.6 cM³ chloorcalciumoplossing van zoodanige sterkte, dat juist alle natriumcarbonaat daarmede werd omgezet. Door den inhoud der Erlenmeyerkolven te kooken en daarna onder schudden snel af te koelen, kan het vet zeer fijn in de vloeistof worden verdeeld terwijl de koolzure kalk grootendeels in de stukjes vet is opgesloten.

Nu was aan Erlenmeyerkolven No. 0 en No. 1 60 cM³ niet verwarmde kultuur toegevoegd; aan No. 2 60 cM³ kultuur welke ge-

durende één minuut en aan No. 3 60 cM³ kultuur welke gedurende 5 minuten was gekookt.

No. 0 verbruikte 41 cM³ $^1/_{10}$ N. zuur ter neutralisatie.

No. 1, 2 en 3 waren 24 uur bij 37° geplaatst; zij werden den 2den Mei getitreerd en gaven daarbij de volgende cijfers.

Aantal cM³ $^1/_{10}$ N. zuur ter neutralisatie van de kulturen.

N°. 0	den 1sten	Mei	41	gesplitst vet
„ 1	„ 2den	„	30	± $^1/_3$ gram
„ 2	„ „	„	29	± $^1/_3$ „
„ 3	„ „	„	34	± $^1/_4$ „

De lipase ontleedt dus niet indien zij één minuut gekookt wordt; terwijl dit bij kooken gedurende 5 minuten wel gedeeltelijk het geval blijkt te zijn.

Het is zeer opmerkelijk, dat de hoeveelheid gesplitst vet door een zelfde hoeveelheid niet verhitte en gekookte kultuur evengroot is; uit welk feit we mogen afleiden, dat door de microben der smeltende fluorescentengroep slechts één lipase n.l. *thermo-tolerante* lipase wordt afgescheiden.

Bepaling van de snelheid der ontleding van lipase door verwarming bij 99°—100° C.

Deze proeven werden op geheel overeenkomstige wijze uitgevoerd als die met gekookte lipase den 1sten Mei.

7 Juni 1911.		Hoeveelheid gevormd vetzuur in cM. $^1/_{10}$ N. uitgedrukt.	Verkleuring der vetbuisjes.
N°. 00.	Niet verwarmde lipase	25	wit
N°. 0.	één minuut gekookt	24	wit
N°. 1.	2 u. 30—2 u. 35 min.	22	wit
N°. 2.	2 u. 40 min.	19	minder wit dan 1
N°. 3.	2 u. 45 min.	12	veel minder wit dan 1
N°. 4.	2 u. 50 min.	3	nog duidelijk verkleurd.
N°. 5.	2 u. 55 min.	0	waarneembaar aangetast.
N°. 6.	3 u.	0	onveranderd.

Thermo-tolerante lipase verdraagt dus eene verhitting bij 99°—100° C. gedurende 5 minuten zonder daarbij een belangrijk deel harer activiteit in te boeten. Wordt de verhitting langer voortgezet, dan neemt de snelheid van de ontleding der lipase zeer toe, zoodat het enzym na 25 minuten verwarming geheel vernietigd is.

Invloed van zuren op de vetsplitsing door thermo-tolerante lipase.

Uit eene reeks onderzoekingen, welke in wijze van uitvoering geheel overeenstemmen met de in eene vorige mededeeling beschreven proeven over gewone lipase, volgde, dat thermo-tolerante lipase nog gevoeliger voor zuren is dan de eerst beschreven lipase. Reeds in een medium, dat $^1/_{100}$ N zuur is, splitst het enzym nagenoeg geen vet meer; terwijl gewone lipase nog zwak splitst in een vloeistof, welke $^1/_{50}$ N zuur is.

Neutralisatie van een aangezuurde thermo-tolerante lipase kultuur maakt het enzym daarin weder actief; kooken we echter thermo-tolerante lipase in een zeer zwak-zuur medium, dan wordt het enzym geheel vernietigd.

Eigenaardig is het feit, dat fijn verdeelde nietvluchtige vetzuren b.v. stearinezuur, de lipase in een kultuurvloeistof reeds inactief maken. Voegen we dus aan eene gekookte fluorescens liquefaciëns kultuur fijn verdeeld stearinezuur toe, dan splitst de kultuur geen vet meer. Filtreeren we nu het vetzuur weder af, dan bevat het filtraat zeer weinig of geen lipase; deze is echter aan het vetzuur op het filter gebonden en kan door neutralisatie van het vetzuur weder actief worden.

We kunnen dus lipase nagenoeg kwantitatief uit een vloeistof verwijderen met behulp van fijn verdeeld vetzuur.

De lipase wordt echter niet aan vetzuur gebonden, indien de vloeistof waarin zij aanwezig is, zwak zuur reageert. Filtreeren we dan het vetzuur af, zoo bevat het filtraat de lipase, welke na neutralisatie daarvan weder actief wordt.

Uit dit onderzoek volgt, dat de groep der smeltende fluorescenten een vetsplitsend enzym afscheiden, dat gedurende 5 minuten eene verhitting op 99°—100° C. of een minuut kookhitte verdraagt, zonder merkbaar ontleed te worden. Dit enzym wordt *thermo-tolerante* lipase genoemd.

Het onderscheidt zich door deze eigenschap van de tot heden bekende enzymen en tevens van de lipase, welke wordt gevormd door de groep *B. lipolyticum*, *B. stutzeri*, *B. fluorescens non liquefaciëns* en der schimmels: *Oïdium lactis aërogenes*, *Penicillium glaucum*, *Aspergillus niger*, en *Cladosporium butyri*.

De eigenschappen van de lipase dezer laatste micro-organismen en die der thermo-tolerante lipase vertoonen overigens groote overeenkomst zooals blijkt uit de wijze der diffusie door agar en gelatine bodems en uit het gedrag der beide enzymen tegenover oplosbare zuren en niet-vluchtige vetzuren.

Plantkunde. — De Heer Went biedt een mededeeling aan van den Heer W. Docters van Leeuwen en Mevrouw J. Docters van Leeuwen—Reynvaan: „*Over de verspreiding der zaden van enkele Dischidia-soorten door middel van een miersoort: Iridomyrmex myrmecodiae Emery.*”

(Mede aangeboden door den Heer C. A. Pekelharing).

Schimper [1]) heeft in zijn bekend werk over Amerikaansche epiphyten, deze planten in een aantal groepen verdeeld, die zich van elkander onderscheiden door de wijze waarop hun zaden verspreid worden. Het is duidelijk dat het voor deze planten noodzakelijk is, dat de zaden terecht komen op die plaatsen, waar de volwassen planten gewoonlijk groeien. De zaden van epiphyten kunnen zoowel door middel van vruchtetende dieren, als door middel van den wind verspreid worden. De vertegenwoordigers der eerste groep zijn gekenmerkt door het bezit van eetbare deelen aan vruchten of zaden. Verschillende vertegenwoordigers van deze groep kent men o.a. uit de families der Rubiaceae, Melastomaceae en Artocarpeae. De wind kan de zaden verspreiden, wanneer ze zeer licht zijn, zooals b.v. bij de Orchidaceae het geval is, maar ook de sporen der epiphytische Lycopodiaceae en Filicinae worden op luchtstroomen van boom tot boom gedragen. Andere planten bezitten zaden voorzien van een inrichting om te kunnen blijven zweven, zooals de vertegenwoordigers der Gesneraceae en der Asclepiadaceae.

Zeer bekende epiphyten tot de laatste familie behoorende zijn de verschillende Dischidia-soorten, waarvan vooral D. Rafflesiana reeds in verschillende werken besproken is. Sedert wij in Java aangekomen zijn, zijn wij telkens in de gelegenheid geweest deze plant hetzij op haar oorspronkelijke standplaats, hetzij in onzen tuin te onderzoeken. Niet alleen D. Rafflesiana maar ook D. collyris en nog meer D. nummularia zijn in de directe omgeving van onze tegenwoordige verblijfplaats bijzonder algemeen. Op de heuvels in den omtrek van Semarang, d. i. op de laatste uitloopers van den berg Oengaran zijn de talrijke Mangifera's en Tectona's dikwijls geheel behangen met deze epiphyten. Ook in de djattibosschen van Mankang, Djerakah, Tempoeran en Kedoeng Djattie vindt men deze planten bij duizenden. Reeds een jaar of drie geleden, toen wij deze planten voor het eerst in het bosch van Tempoeran in het wild vonden, merkten wij op, dat de door deze Dischidia's begroeide boomen vol zaten met een kleine, donker gekleurde miersoort. De diertjes krioelen bij de minste aan-

[1]) A. F. W. Schimper. Die epiphytische Vegetation Amerikas. Bot. Mitt. a. d. Tropen. Jena 1888.

raking over den stam en over de daarop groeiende planten en kunnen ondanks hun kleinheid zeer onaangenaam bijten. Sedert hebben wij op tal van plaatsen steeds opgemerkt, dat waar de Dischidia's algemeen voorkomen ook dezelfde miersoort in groot aantal op de boomen leeft. Ook in de buurt van Kediri, een plaatsje op een dagreis afstands van Semarang gelegen, zag ik deze planten in groot aantal in de toppen der schaduwboomen eener koffieonderneming. De aandacht werd hierop gevestigd, omdat de koffieboomen op een bepaalde plaats sterk werden aangetast door een kleine miersoort, die de schors vernielde en hiervan gangen bouwde, waardoor een groot aantal koffieboomen afstierf. Het bleek de reeds in den titel vermelde miersoort te zijn. Dat er verband bestond tusschen het leven van de drie bovengenoemde Dischidia's en de miersoort was ons reeds lang duidelijk, welk verband dit was, hebben wij eerst in de laatste twee regenmoessons kunnen vinden.

Eenigen tijd geleden is een artikel van Ridley over symbiose tusschen planten en mieren verschenen, waarin deze onderzoeker o.a. mededeelt, dat er van een echte symbiose tusschen mieren en Dischidia Rafflesiana geen sprake kan zijn. Misschien zou zijn meening anders zijn geweest, wanneer hij het verband had gekend, dat er bestaat tusschen deze mieren en de kiemplanten, al zijn ook wij van opinie, dat voorloopig nog niet voldoende gronden bestaan om een symbiose aan te nemen. Hetgeen wijzelf hierover gevonden hebben, zullen wij in een uitvoerig artikel mededeelen. Daar wij niet zoo heel veel tijd hebben om voor ons zelf te werken en het in den titel van dit stuk vermelde gedeelte een afgerond geheel vormt, geven wij hierbij een kort overzicht van de door ons waargenomen feiten.

De zaden van Dischidia Rafflesiana en nummularia hebben bijna geheel denzelfden vorm, (die van D. collyris kennen wij nog niet), alleen zijn die van de eerstgenoemde plant ongeveer 1½ maal zoo groot, als die van D. nummularia. Beide bezitten aan het eene einde een fraaie haarkuif, die uit lange witte haren bestaat. De zaden zijn zijdelings afgeplat en bezitten op de smalle kant, aan de tegenovergestelde zijde als de haarkuif een dunnen, witten kam, die scherp tegen de donkerbruine, bijna zwarte zaadhuid afsteekt. Deze kam is aan het einde het breedste en wordt naar de andere zijde van het zaad toegaande langzamerhand smaller, om ongeveer halverwege op te houden. Deze kam bestaat uit dunwandige van olie en eiwit voorziene cellen. Hij is op de teekening, die Schimper van het zaad van D. Rafflesiana geeft, duidelijk te zien. (Pl. 6 figuur 6).

Wanneer men op een zonnigen, stillen dag onder de Mangifera's wandelt, die soms geheel met de grijze strengen van D. nummularia

behangen kunnen zijn, dan ziet men wanneer de vruchten rijp zijn, de witte zaadpluizen op de luchtstroomen meevaren. Komen zij tegen een boom aan dan hechten zij zich gemakkelijk meer of minder vast, maar kunnen ook weer verder worden weggevoerd. Men zou dus op het eerste gezicht denken, dat deze planten alleen door den wind verspreid worden. In onzen tuin en in den tuin van de H.B.S., waarin een groot aantal boomsoorten groeien, hebben wij met de zaden kiemproeven gedaan. Ze werden met wat water op de stammen van verschillende boomen vastgeplakt en daarna geregeld gedurende de eerste dagen begoten. De zaden ontkiemen buitengewoon snel, het jonge plantje hecht zich met het ondereinde van de hypocotyleas vast en na enkele dagen komen de zaadlobben al te voorschijn. (Later zullen wij deze ontkieming uitvoerig beschrijven.) Laat men nu de plantjes zonder verzorging op de boomen zitten, d.w.z. besproeit men ze niet voortdurend met water dan beginnen zij spoedig te kwijnen, ofschoon zij in staat zijn groote droogte te verdragen. Telkens verschrompelen de zaadlobben, om na een regenbui weer op te stijven. Ofschoon de afgeloopen regenmoesson zeer vochtig is geweest, is van al de uitgezaaide zaden geen enkel terecht gekomen. Na eenige weken droogte zijn zij afgestorven.

Schimper schrijft, dat de zaden zelf diep in de stamspleten terecht kunnen komen, maar wij hebben nog nooit iets dergelijks waargenomen, integendeel de haren van het pappus beletten het binnendringen van het zaad zelf in de spleten van de schors volkomen. Het is verder bekend, dat deze planten en vooral D. Rafflesiana het liefst voorkomen op weinig bebladerde boomen of hoog in de kruin waar zij dus aan de felle zonnestralen zijn blootgesteld. Het leek ons daarom de moeite waard eens te onderzoeken op welke wijze de verspreiding en ontkieming van de zaden eigenlijk geschiedt.

Na vele vergeefsche tochten door de ons bekende groeiplaatsen, zagen wij in het begin van den regentijd de eerste jonge kiemplantjes op de boomen verschijnen. Deze kwamen alle zonder uitzondering diep uit de spleten van de schors naar boven te voorschijn. Bovendien zagen wij ze nu op allerlei plaatsen opkomen uit de ons reeds lang bekende gangen van de Iridomyrmex-mier. Het dichtst bij elkander vonden wij de plantjes op die plaatsen, waar deze mier haar zeer primitieve nesten bouwt. Behalve tusschen de takken en de wortels en in de bekerbladeren van Dischidia Rafflesiana, vormen deze diertjes hun nesten uit verbreedingen van den loopgang, die opgebouwd zijn uit de zelfde afgebeten schorsdeeltjes als waarvan de gang zelf gevormd is. Deze verwijdingen maken zij het liefst aan de onderkant van een zijtak, waar deze uit een dikkeren tak ont-

springt, maar ook aan de onderkant van het punt, waar twee dunnere twijgen bij elkaar komen. Het zou natuurlijk al te toevallig zijn, wanneer de zaden juist op deze plaatsen in groot aantal zouden blijven vastkleven en later door de mieren zouden worden bedekt. Door deze vondsten was het raadsel opgelost en verdere tochten en waarnemingen versterkten ons steeds meer in onze meening.

Wanneer men dit feit eenmaal heeft opgemerkt, dan kost het weinig moeite om eenige honderden of meer kiemplanten in korten tijd te verzamelen. Hoewel de ontkieming zeer vlug gaat, is de verdere groei, in het begin tenminste, zeer langzaam. In het djattiebosch van Tempoeran vonden wij een zeer duidelijk bewijs er voor, dat wij ons niet hadden vergist. Onder duizenden bekerbladeren van D. Rafflesiana vonden wij een enkel exemplaar, dat een nauwe spleet in den wand bezat. Deze beker werd door een groot aantal mieren bewoond, die de holte in verschillende kamers en gangen hadden verdeeld. Het merkwaardige was, dat uit deze spleet de twee zaadlobben van een kiemplant van D. nummularia te voorschijn kwamen, terwijl de hypocotyle-as zeer lang uitgerekt was en uit het binnenste gedeelte van de mierengangen naar buiten kwam groeien.

In groot aantal leven de mieren dikwijls op de langs de dessahweggetjes aangeplante Protium-javanicum-boompjes, die door het voortdurend inkappen den vorm van knotwilgen hebben aangenomen. De verbreede, dikwijls halfvermolmde gedeelten schijnen uitnemende nestplaatsen voor de mieren te zijn. Dischidia's groeiden op deze kleine boompjes dan ook in groot aantal. Wat de reden ervan is weten wij niet, maar op verscheidene plaatsen vindt men op de boompjes langs de eene zijde van den weg tal van mieren, terwijl er aan de andere kant weinig of geen te vinden zijn. Zonder uitzondering was dan de eerste plaats rijk, de andere zijde van den weg arm aan Dischidia's. Juist op deze plaatsen is de verspreiding door mieren gemakkelijk waar te nemen. Wij konden hier bovendien een groot aantal foto's maken die in het meer uitvoerige stuk zullen worden gereproduceerd.

Tot zoover waren wij reeds zeer spoedig gekomen, maar ons ontbrak nog altijd het voornaamste bewijs. Het wegslepen van de zaden door de mieren was nog geen enkele maal direct door ons waargenomen. Proeven in onzen tuin genomen mislukten, daar de Iridomyrmex voortdurend door andere miersoorten werd verdreven. Maar na lang vergeefs zoeken, deden wij de waarnemingen met meer succes op de eigenlijke groeiplaatsen zelf.

Het was op een zonnigen dag in de morgenuren, terwijl de wind zeer zacht was. Overal om ons heen zagen wij de lichte zaadjes op

den wind wegdrijven. Zoodra nu een zaadje tegen een boom bleef kleven, op een plaats, waar mieren rondliepen, kwamen deze spoedig van allerlei kanten in grooten getale aan. De kleine mieren zijn niet in staat het zaad zelf beet te pakken. Zij trekken aan de haren van het pappus. Onder deze haren vindt men twee soorten: een groot aantal lange, die gemakkelijk en een kleiner aantal kortere, die niet gemakkelijk afbreken. Eerst worden de lange breekbare haren afgetrokken, doordat de mieren deze met hun kaken beetpakken en in alle richtingen eraan trekken. Spoedig wordt nu verder het zaad door een klein aantal mieren weggesleept, men ziet het dan tusschen de bladeren en stengels der reeds aanwezige Dischidia's verdwijnen. Zijn er geen Dischidia's in de buurt dan worden de zaden in de spleten van de schors getrokken en daarna verder vervoerd. Daar de mieren hun gangen zoowel onder als boven in den boom maken, ziet men de kiemplanten ook op allerlei plaatsen ontstaan. De jonge fraai groene kiemplanten van D. Rafflesiana vindt men overal. In den eersten tijd groeien zij langzaam voort, maar zoodra zij wat grooter geworden zijn, ontwikkelen zich lange, sterk heliotropische, slingerende stengels, waaraan zich weinig bladeren ontwikkelen. Op deze wijze groeit de plant spoedig naar de hoogere gedeelten van den boom, waar zij, zooals bekend is, bij voorkeur leeft. D. nummularia en ook collyris tieren echter even welig in de schaduw.

De mieren bouwen op dergelijke begroeide boomen bij voorkeur hun nesten tusschen de Dischidia's in. De wortels van deze planten verspreiden zich dan door den wand van de gangen en de nesten en vormen soms dichte netwerken.

Wij komen dus tot de volgende conclusies:

1°. dat de kiemplanten, welke zonder meer op de boomen ontkiemen, een kwijnend bestaan lijden.

2°. dat men de gezonde kiemplanten moet zoeken in de gangen of nesten van een bepaalde miersoort.

3°. dat deze mieren de zaden wegslepen.

4°. dat de verspreiding van D. Rafflesiana en nummularia (bovendien ook van D. collyris, waarvan wij het wegslepen der zaden nog niet hebben waargenomen) overeenkomt met de verbreiding van een miersoort. In de omstreken van Kediri, Semarang, Djerakah, Mangkang, Kedoeng Djattie, Tempoeran, Pekalongan en Koeripan is het de Iridomyrmex myrmecodiae Emery. Het is natuurlijk best mogelijk dat op andere plaatsen een andere miersoort de rol van bovengenoemde mier overneemt.

De mieren zijn gedetermineerd door professor FOREL, door toedoen van den heer JACOBSON; professor FOREL deelde bovendien mede, dat deze miersoort in groot aantal de knollen van Myrmecodia en Hydnophytum bewoont, iets wat wij zelf waar konden nemen aan planten, die van Tjilatjap en Buitenzorg afkomstig waren. Een andere Dischidiasoort, namelijk D. sagittata Decaisne, welke wij in groot aantal op Hibiscus tiliaceus aan het zeestrand van Koeripan vonden, ontkiemt en groeit op de boomen in onzen tuin gemakkelijker, dan de beide andere soorten. Van een verspreiding door mieren konden wij tot nu toe niets waarnemen. Behalve door hun verspreiding door middel van mieren komen de drie Dischidia's Rafflesiana, collyris en nummularia nog in allerlei andere punten met elkander overeen. Dit hopen wij later te kunnen aantoonen.

Scheikunde. — De Heer VAN DER WAALS biedt namens den Heer A. SMITS een mededeeling aan: *„Over terugloopende damplijnen."* (Eerste mededeeling.)

(Mede aangeboden door den Heer A. F. HOLLEMAN).

In aansluiting met de bespreking van de Tx-projectie van de vloeistoflijn der driephasenstrook van een stelsel, dat tot het type aether-anthrachinon behoort, zal thans worden overgegaan tot de discussie van de daarbij behoorende damplijn.

Tot de vergelijking van deze damplijn kunnen wij geraken door combinatie van de volgende twee differentiaal vergelijkingen:

$$v_{sg}\, dp = (x_s - x_g)\left(\frac{\partial^2 \zeta}{dx^2_g}\right)_{PT} dx_g + \eta_{sg}\, dT \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

en

$$v_{lg}\, dp = (x_l - x_g)\left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x^2_g}\right)_{PT} dx_g + \eta_{lg}\, dT \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

waarbij wij tot de volgende uitdrukking voor genoemde damplijn komen

$$T\frac{dx_g}{dT} = \frac{1}{\left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x^2_g}\right)_{PT}} \quad \frac{w_{lg} \cdot v_{sf} - w_{sf} \cdot v_{lg}}{(v_s - x_g)\, v_{lg} - (x_l - x_g)\, v_{sf}} \quad . \quad . \quad (3)$$

wanneer wij n.l. inplaats van v_{sg} en w_{sg} schrijven v_{sf} en w_{sf}.

Om nu deze vergelijking te kunnen toepassen moeten wij het teeken weten van de verschillende grootheden in het punt, waar de

de lijn vast-fluide, den damptak van de grenslijn, beide voor de zelfde waarde van x, snijdt.

Passen wij de vergelijking

$$T\left(\frac{dp}{dT_{sf}}\right)_x = \frac{w_{sf}}{v_{sf}}$$

op de lijn voor vast-fluide (Fig. 1) en de analoge betrekking

$$T\left(\frac{dp}{dT_{lg}}\right)_x = \frac{w_{lg}}{v_{lg}}$$

op den damptak van de grenslijn (Fig. 2) tot het plooipunt K toe, dan bezitten de grootheden w_{lg}, v_{sf}, w_{sf} en v_{lg} op verschillende plaatsen het teeken, dat in de Fig. (1) en (2) is aangegeven.

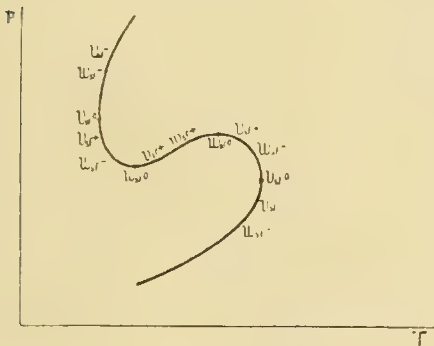


Fig. 1.

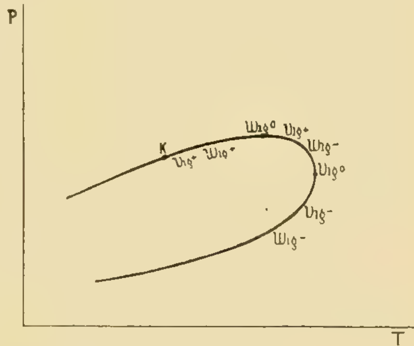


Fig. 2.

Onderstellen wij te beginnen met een temperatuur, die ver van een plooipunt is verwijderd, dan zal de vloeistoftak van de grenslijn gesneden worden door den bovensten tak van de lijn vast-fluide, en de damptak van de grenslijn zal gesneden worden door den ondersten tak van de kromme voor vast-fluide.

Terwijl nu de eerste snijding een punt oplevert van de reeds besproken smeltlijn onder den dampdruk, geeft de tweede snijding een punt van de damplijn aan, waarop onze vergelijking (3) betrekking heeft.

Daar deze laatste snijding dus plaats heeft tusschen de onderste takken van beide lijnen, hebben in het snijpunt de hierboven genoemde grootheden alle het negatieve teeken.

Schrijven wij den tweeden term van het rechtsche lid van vergelijking (3) nog eens afzonderlijk op met de teekens boven resp. onder de verschillende grootheden, dan krijgen wij dit

$$\frac{\overset{-}{w_{lg}} \cdot \overset{-}{v_{sf}} - \overset{-}{w_{sf}} \cdot \overset{-}{v_{lg}}}{\underset{+}{(x_s - x_g)}\, \underset{-}{v_{lg}} - \underset{+}{(x_l - x_g)}\, \underset{-}{v_{sf}}} \quad \ldots\ldots \quad (4)$$

Bedenken wij nu dat $w_{sf} . v_{lg} > w_{lg} . v_{sf}$, en dat

$$(x_s - x_g) v_{lg} > (x_l - x_g) v_{sf}$$

dan komen wij tot de conclusie, dat

$$T \frac{dx_g}{dT} = pos.$$

Gaan wij nu naar grootere waarden van x, dan verandert de ligging der twee PT-lijnen zoodanig, dat de snijpunten op den vloeistof- en damptak van de grenslijn naar hoogere temperatuur en hoogeren druk verschuiven, wanneer wij althans op het stijgende deel der driephasenstrook zijn, terwijl genoemde punten bij hoogere temperatuur zich naar lageren druk verplaatsen, wanneer de PT-doorsnede door het dalende gedeelte der driephasenstrook gaat.

Nadert de driephasenstrook de plooipuntskromme om deze ten slotte te ontmoeten, dan beteekent dit voor de $(PT)_x$-doorsneden dit, dat het tweede snijpunt zich zoodanig verplaatst, dat dit ten slotte met het kritisch punt K samenvalt. De damp, die met de vloeistofphase en de vaste stof koexisteert is dan een kritische phase geworden of m.a.w. dan is de met deze doorsnede overeenkomende samenstelling die van een *kritisch eindpunt.*

Denken wij ons nu, dat de samenstelling die van het kritisch eindpunt nadert, dan zullen wij rekening moeten houden met het feit, dat de meetkundige plaats voor $v_{sf} = 0$ in het stabiele gebied treedt, zoodat bij een zekere samenstelling v_{sf} juist op den damptak der connodale gelijk aan nul is.

In het tweede snijpunt bezit de lijn voor vast-fluïde dan juist een vertikale raaklijn, terwijl dit nog niet het geval is voor den damptak van de grenslijn vloeistof-damp.

Op dit oogenblik wordt de eerste term van den teller en de laatste van den noemer *nul*, maar daar het teeken van te voren reeds werd beheerscht door de andere termen, brengt dit geen verandering te weeg in het teeken van $T \frac{dx_g}{dT}$, dat dus positief blijft.

Gaan wij nog iets verder in de richting van de concentratie van het kritisch eindpunt, dan is, zooals Fig. 3 aangeeft, v_{sf} in het damppunt G reeds *pos.*[1]) en dan krijgen wij dus het volgende:

$$-\frac{\overset{-}{w_{lg}}\,\overset{+}{v_{sf}} - \overset{-}{w_{sf}} \cdot \overset{-}{v_{lg}}}{\underset{+}{(x_s - x_g)}\,\underset{-}{v_{lg}} - \underset{+}{(x_l - x_g)}\,\underset{+}{v_{sf}}} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (5)$$

---

[1]) Fig. 3 wijst op een dubbelretrograad verschijnsel, dat bij het stelsel *aether-anthrachinon* ook inderdaad is waargenomen. —

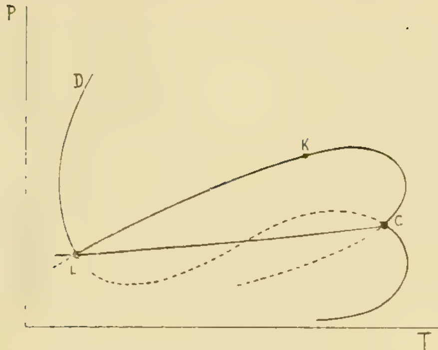


Fig. 3.

waaruit blijkt, dat ook nu teller en noemer negatief zijn dus $T\frac{dx_g}{dT} = pos.$

Nu is het duidelijk, dat, wanneer wij met onze samenstelling in dezelfde richting verder gaan, het snijpunt G zal samenvallen met het punt, waar de damptak van de grenslijn een vertikale raaklijn bezit, dus waar $v_{lg} = 0$. Ook op dat oogenblik zijn teller en noemer negatief dus $T\frac{dx_g}{dT}$ positief.

Voorbij deze samenstelling zal v_{lg} positief geworden zijn, waardoor echter de hier beschouwde breuk

$$\frac{\overset{-}{w_{lg}}\,\overset{+}{v_{sf}} - \overset{-}{w_{sf}}\,.\,\overset{+}{v_{lg}}}{\underset{+}{(x_s - x_g)}\,\underset{+}{v_{lg}} - \underset{+}{(x_l - x_g)}\,\underset{+}{v_{sf}}} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (6)$$

vooreerst zeker niet van teeken zal veranderen, daar het eerste lid van den teller en het tweede van den noemer nu overheerschen.

Nu weten wij, dat betrekkelijk ver beneden het eerste kritisch eindpunt p, de positieve waarde van v_{sf} zóó groot wordt, dat w_{sf} spoedig door nul gaat en ook positief wordt.

Wij krijgen dan het volgende:

$$\frac{\overset{-}{w_{lg}}\,\overset{+}{v_{sf}} - \overset{+}{w_{sf}}\,.\,\overset{+}{v_{lg}}}{\underset{+}{(x_s - x_g)}\,\underset{+}{v_{lg}} - \underset{+}{(x_l - x_g)}\,\underset{+}{v_{sf}}} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (7)$$

waaruit blijkt, dat teller en noemer negatief zijn gebleven en de damplijn dezelfde richting heeft behouden.

Is w_{sf} in het punt G positief, dan beteekent dit, dat het maximum drukpunt van de lijn vast—fluide nu ook in het stabiele gebied gekomen is, zooals Fig. 4 aangeeft.

De volgende verandering, die nu zal plaatsgrijpen, bestaat in het door nul gaan van de grootheid w_{lg}, omdat het punt G het punt

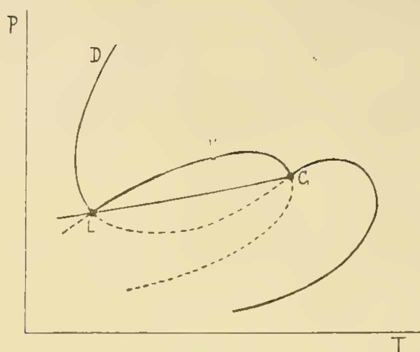


Fig. 4.

zal moeten passeeren, waar de damptak van de grenslijn zijn maximum-druk heeft.

Voorbij dit punt zijn dus alle grootheden van de breuk, die dan de damplijn beheerschen positief, dus

$$\frac{\overset{+}{w_{lg}}\,.\,\overset{+}{v_{sf}} - \overset{+}{w_{sf}}\,.\,\overset{+}{v_{lg}}}{\underset{+}{(x_s - x_g)}\,\underset{+}{v_{lg}} - \underset{+}{(x_l - x_g)}\,\underset{+}{v_{sf}}} \quad . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \quad (8)$$

maar het teeken van teller en noemer is negatief, omdat het tweede lid van den teller en het tweede lid van den noemer overheerschen, en dit blijft zoo tot aan het kritisch eindpunt p, zoodat in dat punt, waar G en K zijn saamgevallen,

$$T\frac{dx_g}{dT} = +\infty.$$

De damplijn van het eerste deel der driephasenstrook behoeft dus geen vertikale raaklijn te bezitten.

Gaan wij nu over tot den damptak van het tweede gedeelte van de driephasenstrook, dan valt er op te merken, dat de volgorde, waarin de grootheden w_{sf} en w_{lg} in het punt G nul worden, de omgekeerde is van die, welke voor den damptak van het eerste deel der driephasenstrook bestaat. Zelfs langs grafischen weg ziet men gemakkelijk in, dat nu eerst w_{lg} en daarna w_{sf} door nul gaat.

Verder valt er op te merken dat in het kritisch eindpunt

$$T\frac{dp}{dT}_{SLG} = T\left(\frac{dp}{dT_{sf}}\right)_x = \frac{w_{sf}}{v_{sf}}.$$

Wanneer nu, zooals bij aether—anthrachinon, $\frac{dp}{dT}$ van de driephasenlijn in q negatief is, dan blijkt uit bovenstaande betrekking dat, daar v_{sf} stellig een positieve waarde heeft, de grootheid w_{sf} negatief moet zijn in dat punt.

Hieruit volgt weer, hetgeen ook alweer grafisch een noodzakelijkheid blijkt, dat in dit geval w_{sf} niet *een* maal, doch *twee* keer door nul gaat, vóór dat het kritisch eindpunt q is bereikt, en ik wil hier direct aan toevoegen, dat dit ook volgt uit den loop der bepaalde $(PT_{sf})_x$-lijnen, zooals uit de volgende mededeeling zal blijken.

Wij komen zoodoende dus tot de conclusie, dat de meetkundige plaats $w_{sf}=0$ alleen aan den dampkant bij de plooi naar buiten treedt.

Op den damptak van de tweede helft der driephasenstrook volgt dus op den toestand (6) de toestand (6a)

$$\frac{\overset{+}{w_{lg}} \cdot \overset{+}{v_{sf}} - \overset{-}{w_{sf}} \cdot \overset{+}{v_{lg}}}{\underset{+}{(x_s-x_g)}\, \underset{+}{v_{lg}} - \underset{+}{(x_l-x_g)}\, \underset{+}{v_{sf}}} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (6a)$$

Bij deze verandering is de teller door nul gegaan en van teeken veranderd (pos. geworden), zoodat thans $T\frac{dx_q}{dT}$ negatief is.

Nu wordt bij nadering van de plooi wel het punt bereikt, waar $w_{sf}=0$ is, om daarna positief te worden, zoodat wij dan den toestand (8) krijgen, maar overheerschen kan het tweede lid van den teller toch nooit, omdat de positieve waarde van w_{sf} daartoe te klein blijft; bovendien doet zich hier bij aether-anthrachinon, zooals zooeven reeds werd opgemerkt het geval voor, dat w_{sf} spoedig weer door nul gaat, zoodat deze grootheid, vóór dat het tweede kritische eindpunt q is bereikt, weer negatief geworden is.

In de onmiddellijke nabijheid van dit punt zijn de teekens zooals deze in (6a) zijn aangegeven en in het punt q zal $T\frac{dx_q}{dT}$ dus $-\infty$ zijn.

De projectie van de vloeistof- en damplijnen der onderbroken driephasen-strook zal dus een gedaante hebben als in de figuren 2 en 3 van de mededeeling „*Over terugloopende smeltlijnen*"[1]) is aangegeven.

Voor het geval de plooipuntskromme alleen een gedeelte uit den stijgenden tak der driephasenlijn wegneemt, zal deze projectie om de hierboven gemelde redenen geen essentieele wijzigingen kunnen ondergaan, wel is w_{sf} dan in het kritisch eindpunt q positief, maar dit kan nooit aanleiding geven tot een verandering van het teeken van den teller.

Amsterdam, Juni 1911.

Anorg. chem. Laboratorium der Universiteit.

[1]) Verslagen Koninkl. Akad. v. Wetensch. 27 Mei 1911. p. 57.

Scheikunde. — De Heer VAN DER WAALS biedt een mededeeling aan van de Heeren A. SMITS en J. P. TREUB: „*Over den loop der PT-lijnen voor standvastige samenstelling in het stelsel aether-anthrachinon.*"

(Mede aangeboden door den Heer A. F. HOLLEMAN).

VAN DER WAALS heeft reeds in 1903 [1]) door middel van *PT*-doorsneden voor standvastige samenstelling aangegeven hoe in de omgeving der kritische eindpunten p en q de ontmoeting der lijnen voor *vast-fluïde* en *vloeistof-damp* zou moeten plaats vinden.

De theorie was in deze het experiment echter ver vooruit, zoodat bij deze beschouwingen geen rekening kon gehouden worden met een geheel onverwachte, later door een van ons (S.) gevonden merkwaardigheid, waardoor genoemde lijnen ten deele een andere ligging ten opzichte van elkaar moesten hebben dan door VAN DER WAALS was ondersteld, en het was daarom zéér wenschelijk dit punt nader experimenteel te onderzoeken.

De zooeven vermelde eigenaardigheid is hierin gelegen, dat bij eenige mengsels aan den aether-kant van het kritisch eindpunt p gelegen, ver boven de kritische temperatuur, die hier natuurlijk bij onverzadigde oplossingen werd waargenomen, weer driephasenevenwicht $(S + L + G)$ optrad.

Dit gedrag wijst er op, dat de lijn *vast-fluïde* voor een samenstelling links van het eerste kritische eindpunt, de grenslijn *vloeistof-damp* niet *tweemaal*, zooals VAN DER WAALS onderstelde, maar *viermaal* ontmoet, zoodat de *PT*-figuur voor deze samenstelling ongeveer wordt, zooals in Fig. 2 is aangegeven en waaraan natuurlijk rechts een raking voorafgaat, zooals in Fig. 1 is geteekend, welke raking plaats heeft bij den meest aetherrijken damp van het tweede gedeelte der driephasenstrook.

Daar nu in het geval het kritisch verschijnsel bij een onverzadigde oplossing wordt waargenomen het plooipunt K tusschen het vloeistofpunt L en het damppunt G gelegen is, zien wij, dat het hier besproken eigenaardige verschijnsel verband houdt met het enorme groote verschil dat bij dit stelsel moet bestaan tusschen de plooipuntstemperatuur en de maximumtemperatuur.

Zooals een van ons (S.) in zijn eerste mededeeling [2]) over de $(PT)_x$-lijnen voor *vast-fluïde* door middel van de formule

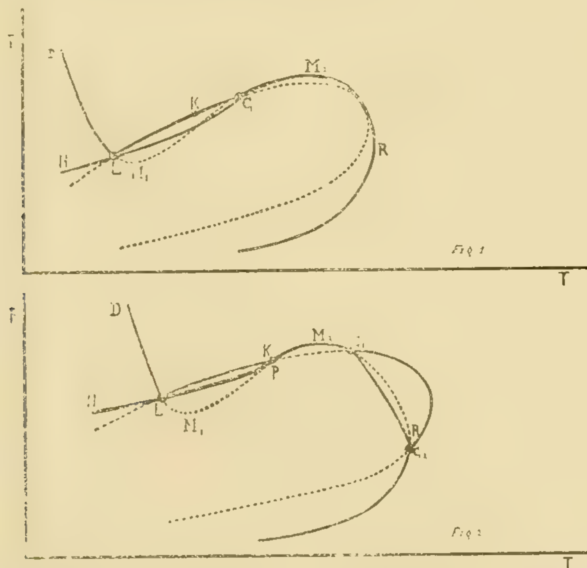
[1]) Verslagen Koninkl. Akad. v. Wetensch. 31 Oct. 1903, 439.
„ „ „ „ „ 28 Nov. „ , 606.

[2]) Verslagen Koninkl. Akad. v. Wetensch. 27 April 1906, 866.

$$T\left(\frac{dp}{dT_{sf}}\right)_x = \frac{\frac{\partial^2\psi}{\partial v^2}w_{sf}}{\frac{\partial^2\psi}{\partial v^2}v_{sf}}$$

heeft uiteengezet, bezitten deze lijnen in normale gevallen twee horizontale en twee vertikale raaklijnen, en nu valt er met betrekking tot Fig. 1 op te merken, dat, daar wij hebben ondersteld dicht bij de samenstelling van een kritisch eindpunt te zijn, v_{sf} niet alleen op de connodale, maar ook nog ver daarbuiten positief is, zoodat de vloeistoftak, die van L uitgaat, en de damptak die in G aanvangt, vertikale raaklijnen in het stabiele gebied bezitten.

Gaan wij nu naar grootere concentraties van anthrachinon, dan beweegt zich de grenskromme ten opzichte van de lijn vast-fluïde meer naar rechts d. w. z. naar hoogere temperatuur. Bovendien bewegen zich beide krommen omhoog, dus naar hoogeren druk,



maar de linksche tak van de lijn *vast-fluïde* beweegt zich in dit opzicht het snelst, zoodat de linksche ontmoeting bij een zekere samenstelling overgaat in een raking, waarna dit kontakt geheel wordt verbroken.

Vóór dat het echter zoover is, treedt het veel besproken kritisch eindpunt op, want het plooipunt verschuift naar rechts, en is dit eindelijk saamgevallen met het punt G, het eindpunt van de eerste driephasenlijn (zie Fig. 1), dan wil dit zeggen, dat de vloeistof- en damp-phase, die met vast anthrachinon koëxisteeren, identiek geworden zijn.

Dit geval, dat door Fig. 2 wordt aangegeven vertoont nog dit

bijzondere, dat de driephasenlijn HLK en de lijn voor vast-fluïde $DLM_1G_1G_2$ elkaar in K raken, want, zooals VAN DER WAALS bewees, geldt voor dit punt

$$T\frac{dp}{dT_{SLG}} = T\left(\frac{dT}{dp_{sf}}\right)_x$$

Bij grootere concentraties aan anthrachinon ligt het plooipunt op den metastabielen tak der grenskromme, zoodat er in stabielen toestand geen enkel kritisch verschijnsel is waar te nemen.

Zijn wij genaderd tot die samenstelling, waarbij links raking plaats grijpt, dan hebben wij het geval, dat bij één temperatuur, bij samenpersing van het driephasen stelsel $(S+L+G)$, de vaste stof en de damp gelijktijdig verdwijnen, terwijl dit bij een kleinere anthrachinon-concentratie nog bij twee temperaturen het geval was.

Het is van belang er hier op te wijzen, dat deze raking niet plaats heeft in het punt, waar $w_{sf}=0$ maar daar, waar deze grootheid een positieve waarde heeft. (Zie de volgende mededeeling, „Over terugloopende smeltlijnen" [1]).

Nemen wij nu een grooter anthrachinongehalte, dan heeft de lijn voor *vast-fluïde* de grenslijn links losgelaten, en naarmate wij nu naar nog grootere anthrachinon-concentraties gaan, nadert het plooipunt K het punt G_1 om ten slotte daarmede saam te vallen.

Grijpt dit plaats, dan is het tweede kritisch eindpunt q bereikt, welk geval door fig. 3 wordt aangeduid.

Fig. 3

Gaan wij nu met onze samenstelling het punt q voorbij, dan komt het plooipunt K rechts van de lijn voor *vast-fluïde* te liggen en dan worden er weer kritische verschijnselen aan onverzadigde oplossingen waargenomen.

De volgende fig. 4 laat zien, wat het onderzoek van het stelsel aether-anthrachinon in deze richting heeft opgeleverd.

In deze fig. zijn geteekend de twee deelen der driephasenlijn

[1] Verslagen Koninkl. Akad. v. Wetensch. 27 Mei 1911 p. 57.

en verder de *PT*-doorsneden van de oppervlakken *vast-fluïde* voor verschillende standvastige waarden van x, (mol. °/₀ anthrachinon) terwijl voor een paar zéér geringe anthrachinon-concentraties tevens de doorsnede van het *vloeistof-damp* oppervlak is aangegeven, welke echter door haar kleinheid helaas niet zeer duidelijk is.

Beginnen wij met de *P T*-doorsneden overeenkomstig de zeer geringe anthrachinon-concentraties van 0.1 en 0.2 mol. °/₀, dan valt er op te merken, dat, terwijl het punt, waar de grenslijn voor *vloeistof-damp* een vertikale raaklijn bezit, en waar dus $v_{lg} = 0$ is, nog in het stabiele gebied ligt, de lijn voor vast-fluïde onder de driephasen lijn reeds een maximum-druk en een maximum-temperatuur in het stabiele gebied vertoont, waaruit volgt, dat zich hier een *dubbel retrograad* verschijnsel voordoet.

Bij dezelfde temperatuur laat zich n.l. bij vol. vergrooting of verkleining achtereenvolgens retrograde condensatie en retrograde stolling waarnemen. (Zie Fig. 3 van de mededeeling „Over terugloopende damplijnen" in dit verslag).

Bij de samenstelling 0.3 mol. °/₀ is de retrograde condensatie juist verdwenen, maar de retrograde stolling onder de driephasenlijn blijft bestaan. Dit verschijnsel van retrograde stolling moet ook boven de driephasenlijn bestaan, maar het punt, waar de bovenste tak van de lijn *vast-fluïde* een vertikale raaklijn bezit, ligt bij zoo hooge drukkingen, dat boven de driephasenlijn tot heden nog geen retrograde stolling is gevonden.

Beschouwen wij nu de $(PT)_x$ doorsnede overeenkomstig de samenstelling 0.9 mol. °/₀, dat is de samenstelling van het eerste kritische eindpunt, dan valt er op te merken, dat de lijn voor *vast-fluïde* bij deze concentratie voor de tweede maal door de grenslijn loopt, en wel zoo, dat de bovenste snijding bij ongeveer **46** atmosfeeren plaats grijpt, waaruit volgt, dat hetzelfde verschijnsel, zooals dan ook gevonden is, reeds bij kleinere anthrachinon-concentraties moet optreden.

Een gevolg van deze tweede ontmoeting is dit, dat de rechtsche tak van de lijn voor vast-fluïde nu niet meer ongestoord verder loopt, maar op de driephasenlijn stuit, waar hij, zooals reeds in fig. 2 schematisch werd aangewezen, metastabiel resp. labiel wordt, om bij een lageren druk weer in het stabiele gebied te voorschijn te komen.

Bij de samenstelling 1.3 *mol.* °/₀ wordt nog altijd de eerste tak van de driephasenlijn gesneden, en de lijn voor vast-fluïde vertoont nog juist een druk-maximum in het stabiele gebied, doch dit is zóó flauw, dat wij wel zeggen kunnen, dat dit de grootste anthrachinon-concentratie is, waarbij dit druk-maximum nog in het stabiele gebied optreedt.

De ontmoeting van de vast-fluïde-lijn met de driephasenlijnen heeft dus tot hier plaats gehad in de punten, waar w_{sf} neg. is, doch bij grootere concentraties komt daar verandering in.

Nemen wij thans de samenstelling 1.9 *mol.* $^0/_0$, dan merken wij op, dat de lijn voor *vast-fluïde* den eersten tak der driephasenlijn reeds heeft losgelaten, zoodat nu het *drukminimum* in het stabiele gebied gekomen is; het *drukmaximum* daarentegen is verdwenen, en de ontmoeting met de driephasenlijn heeft nu plaats in een punt waar w_{sf} positief is, waaruit volgt, dat w_{sf} op de driephasenlijn door nul is gegaan; en bedenken wij nu, dat dit geldt voor een anthrachinon-concentratie, die kleiner is dan die overeenkomstig het tweede kritisch eindpunt q, dan volgt hieruit, dat de omkeering van het teeken van w_{sf} op den damptak van de tweede driephasenstrook plaats grijpt.

Gaan wij vervolgens tot de concentratie 2.6 *mol.* $^0/_0$ over, dan zien wij, dat de lijn voor *vast-fluïde* in hoofdzaak dezelfde gedaante heeft als die van de samenstelling 1,9 *mol.* $^0/_0$, maar zij is vrij sterk omhoog en naar rechts verschoven, terwijl het *druk-maximum* minder diep geworden is.

Bij de volgende samenstelling van 3,6 *mol.* $^0/_0$ is dit laatste in nog veel sterkere mate het geval, en bij 4,2 *mol.* $^0/_0$ is het minimum nog juist aanwezig om bij 5,7 *mol.* $^0/_0$ geheel verdwenen te zijn. Hieruit zien wij dus, dat de ontmoeting met de driephasenlijn bij deze samenstelling plaats grijpt in een punt waar w_{sf} negatief is, zoodat wij tot de conclusie komen, dat de grootheid w_{sf} voor de tweede maal door nul is gegaan, en daar nog steeds de samenstelling van het tweede kritische eindpunt niet is bereikt, volgt hieruit, dat dit alles plaats heeft op den damptak van het tweede deel der driephasen-strook.

Dat dit hier een noodzakelijkheid is, is onmiddellijk in te zien, wanneer men bedenkt, dat de lijn voor vast-fluide in twee punten horizontale raaklijnen bezit, dus twee plaatsen waar $w_{sf}=0$, die bij stelsels zonder kritische eindpunten binnen de connodale zullen liggen, doch hier bij een reeks van samenstellingen, tusschen p en q gelegen, naar buiten zijn getreden.

Nu weten wij, dat bij de samenstelling van het tweede kritisch eindpunt q

$$T\frac{dp}{dT_{SLG}}=T\left(\frac{dp}{dT_{sf}}\right)_x=\frac{w_{sf}}{v_{sj}},$$

en daar nu bij het stelsel aether-anthrachinon $T\dfrac{dp}{dT_{SLG}}$ negatief is, zal w_{sf} in het punt q ook negatief moeten zijn.

Verder weten wij, dat dit punt q op den bovensten tak van de lijn vast-fluide gelegen moet zijn, waaruit volgt, dat, vóór dat wij het tweede kritische eindpunt hebben bereikt, eerst het maximum en daarna het minimum in het metastabiele resp. labiele gebied zal zijn getreden, waardoor w_{sf} op den damptak van de grenslijn tweemaal door nul moet gaan.

Wij kunnen dit ook zoo uitdrukken: de meetkundige plaats voor $w_{sf} = 0$ treedt alleen aan den dampkant buiten de connodale.

Had de plooipuntskromme alleen een stuk uit het stijgende deel der driephasenlijn weggenomen, dan zou w_{sf} in q nog positief geweest zijn en dan zou de meetkundige plaats $w_{sf} = 0$, bij de plooi geheel om de connodale heen loopen.

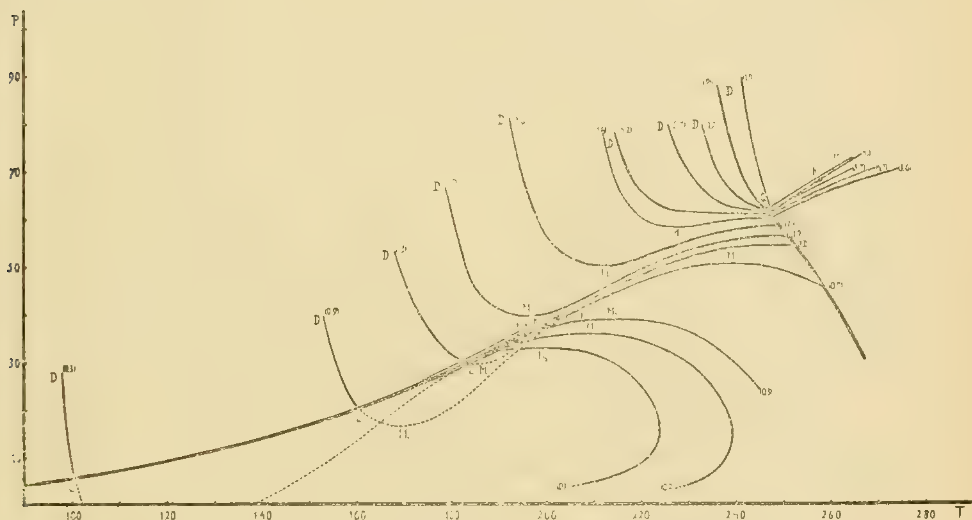


Fig. 4.

Keeren wij weer tot Fig. 4 terug, dan zien wij, dat, wanneer wij boven de concentratie 5,7 *mol.* $^0/_0$ gaan, de lijn voor *vast-fluide* al verder en verder in het metastabiele en labiele gebied wegzakt, zoodat een steeds steiler verloopend stuk in het stabiele gebied terugblijft, en is tenslotte de samenstelling van het tweede kritische eindpunt bereikt, dan raken de *driephasenlijn* en de lijn voor *vast-fluide* elkaar in het punt q. Zooals uit de figuur is te zien, ligt deze samenstelling tusschen 9,4 en 13 mol. $^0/_0$.

Laten wij de concentratie aan anthrachinon nog meer toenemen, dan zal de bovenste tak van de lijn voor vast-fluide zelfs geheel van richting moeten veranderen, want deze tak moet een punt bezitten waar de raaklijn vertikaal is, en dit punt moet zich bij grootere anthrachinon-concentraties naar kleinere drukkingen verplaatsen, om

ten slotte in het metastabiele gebied te treden, op welk moment de vloeistoftak van de lijn vast-fluide van het begin af naar rechts loopt.

Vóór dat het echter zoover gekomen is, en het punt waar $v_{sf}=0$ is dus nog in het stabiele gebied ligt, moet het verschijnsel van *retrograde stolling boven de driephasenlijn* waar te nemen zijn, hetgeen tot heden nog niet is gevonden en spoedig het onderwerp van een onderzoek zal uitmaken.

Amsterdam, Juni 1911. *Anorg. chem. Laboratorium der Universiteit.*

Scheikunde. - De Heer VAN DER WAALS biedt een mededeeling aan namens de Heeren A. SMITS en J. P. TREUB: „*Over teruglopende smeltlijnen*". (Derde mededeeling).

(Mede aangeboden door den Heer A. F. HOLLEMAN).

Uit de vorige mededeeling over de $(PT)_x$-lijnen voor het evenwicht vast-fluïde is gebleken, dat in het stelsel aether-anthrachinon niet alleen de meetkundige plaats voor $v_{sf}=0$, maar ook die voor $w_{sf}=0$ in de nabijheid van de plooi in het stabiele gebied treedt, hetgeen het reeds vroeger door een van ons (SMITS) voorspelde verschijnsel met zich mede brengt, dat, wanneer men de smeltlijnen onder konstanten druk bepaalt, tweemaal een punt kan optreden, waar $\left(\frac{dx}{dT}\right)_P=0$

Uit de differentiaalverg. van VAN DER WAALS

$$v_{sf}\,dp=(x_s-x_f)\left(\frac{\partial^2\zeta}{\partial x^2_f}\right)_{PT}dx_f+\eta_{sf}\,dT$$

volgt nu voor konstanten druk

$$\left(\frac{dx}{dT}\right)_P=-\frac{\eta_{sf}}{(x_s-x_f)\left(\frac{\partial^2\zeta}{\partial x^2_f}\right)_{PT}}$$

of

$$T\left(\frac{dx}{dT}\right)_P=-\frac{w_{sf}}{(x_s-x_f)\left(\frac{\partial^2\zeta}{\partial x^2_f}\right)_{PT}}.$$

Uit deze betrekking volgt nu, dat, wanneer aan een vlak voor konstanten druk, in de P,T,X-figuur van het stelsel *aether-anthrachinon* aangebracht, in het stabiele gebied twee lijnen voor *vast-fluïde* raken,

welke raking bij de lijn voor kleine anthrachinon-concentraties in haar maximum, en bij die voor grootere concentraties in haar minimum moet plaats grijpen, de smeltlijn twee merkwaardige punten zal moeten bezitten, daar in de genoemde raakpunten $w_{sf}=0$, dus $T\left(\frac{dx}{dT}\right)_P=0$ en de raaklijn dus vertikaal moet wezen.

Uit de gedaante der gevonden (PT_{sf})-lijnen volgt nu, dat de smeltlijn deze bijzonderheid niet bij alle drukkingen zal vertoonen, maar dat dit verschijnsel bepaald blijft tot een zeker drukgebied, waar buiten alleen het onderste resp. het bovenste punt nog eenigen tijd een vertikale raaklijn in het stabiele gebied zal bezitten om bij grooteren resp. kleineren druk geheel uit het stabiele gebied te verdwijnen.

In de hierbijgaande T-x-fig. zijn aangegeven de projectie van de vloeistof en damplijn van de twee deelen der onderbroken driephasenstrook en verder eenige T,x-doorsneden overeenkomstig verschillende konstante drukkingen.

Beschouwen wij de smeltlijn bij den druk van 45 atmosferen (in de figuur is bij elke smeltlijn de druk aangegeven), dan merken wij op, dat deze smeltlijn inderdaad twee vertikale raaklijnen bezit, terwijl zij tusschen de twee punten, waar de raaklijn vertikaal is, sterk terugloopt Beneden het eerste en boven het tweede punt loopt de smeltlijn echter normaal, dus bij hoogere temperatuur naar den kant van den hoogst smeltenden komponent.

Dat dit volkomen in overeenstemming is met de theorie is gemakkelijk aan te toonen, want beneden en boven de punten, waar w_s = nul is, moet w_{sf} negatief zijn, (dit volgt uit de snijding der $(PT_{sf})_x$-lijnen met het vlak voor konstanten druk) zoodat $T\left(\frac{dx}{dT}\right)_P$ = positief. Tusschen genoemde punten is w_{sf} daarentegen positief, waaruit volgt dat $T\left(\frac{dx}{dT}\right)$ = negatief.

Gaan wij nu naar hoogere drukkingen, dan zien wij, dat bij 50 en 52.8 atm. de smeltlijn in hoofdzaak nog dezelfde gedaante heeft, er zijn nl. nog twee punten aan te geven, waar de raaklijn vertikaal is, maar in concentratie liggen deze punten verder uiteen dan bij lageren druk.

Bij 54.3 atm. vertoont de smeltlijn het bijzondere, dat het bovenste punt, waar de raaklijn vertikaal is, juist op de damplijn van de driephasenstrook ligt, waaruit dus volgt, dat w_{sf} daar ter plaatse $=0$ is.

De smeltlijn onder den druk van 59 atm. laat zien, dat de damp-

11

lijn van de driephasenstrook reeds wordt ontmoet daar waar w_{sf} positief is, zoodat de smeltlijn nu slechts één vertikale raaklijn bezit.

Bij den druk van 61 atm. bezit de smeltlijn geen vertikale raaklijn meer in het stabiele gebied, want daar, waar zij den damptak van de driephasenstrook ontmoet, is w_{sf} negatief. Ook hieruit blijkt, dus dat de grootheid w_{sf} op den damptak van negatief door nul gaat en positief wordt om spoedig voor de tweede maal door nul te gaan en weer een negatieve waarde aan te nemen. Zooals dit in de mededeeling over de $(PT_{sf})_x$-lijnen reeds is uiteengezet is dit hieraan toe te schrijven, dat de meetkundige plaats voor $w_{sf} = 0$ bij nadering van de plooi buiten den damptak treedt, maar niet buiten den vloeistoftak.



Bij den druk van 61,5 atmosfeer loopt de smeltlijn sterk naar rechts, doordat w_{sf} hier vrij sterk negatief is.

Ten slotte valt er nog op te merken, dat er twee drukkingen zijn, waarbij de smeltlijn nog een andere, nog niet vermelde merkwaardigheid vertoont: dit zijn de drukkingen van de twee kritische eindpunten p en q.

De smeltlijn overeenkomstig den druk van het eerste kritische eindpunt p (39,7 atm.) raakt in p aan den kontinuen vloeistof-damptak van het eerste gedeelte der driephasenstrook, en de smeltlijn bij den druk van het tweede kritische eindpunt q (62 atm.) raakt in q aan de kon-

tinue vloeistof-damplijn van het tweede gedeelte der driephasenstrook. In deze punten is $\left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x^2}\right) = 0$, waaruit volgt, dat de smeltlijn daar ter plaatse een horizontale raaklijn moet bezitten, waarop VAN DER WAALS SR. [1]) reeds heeft gewezen. De smeltlijn, bij den druk van het kritische eindpunt p, bezit dus niet alleen twee vertikale raaklijnen, maar bovendien nog een buigpunt met horizontale raaklijn.

De smeltlijn bij den druk van het tweede kritische eindpunt q bezit echter alleen een buigpunt met horizontale raaklijn doch geen vertikale raaklijnen, maar van deze smeltlijn kan nog gezegd worden, dat zij de eerste is, die ongestoord haar weg vervolgt tot aan het smeltpunt van Anthrachinon. De smeltlijnen overeenkomstig hoogere drukken loopen eveneens ongestoord van het eutecticum naar het smeltpunt van Antrachinon, maar vertoonen als eenige bijzonderheid een buigpunt.

Amsterdam, Juni 1911.

Anorg. chem. Laboratorium der universiteit.

Sterrenkunde. — De Heer E. F. VAN DE SANDE BAKHUYZEN biedt eene mededeeling aan van den Heer Dr. H. J. ZWIERS over: „*Voorloopig onderzoek naar de beweging van de aardpool in het jaar* 1907."

(Mede aangeboden door den Heer H. G. VAN DE SANDE BAKHUYZEN).

In 1910 ving ik een onderzoek aan naar de beweging van de pool der momentane rotatieas van de aarde sinds het begin van 1890. Naast het algemeen wetenschappelijk belang, dat een dergelijke analyse van de beweging der aardpool voor hare latere verklaring heeft, werd ik tot dit onderzoek ook gebracht door het verlangen om een basis te verkrijgen voor een snelle herleiding van sommige declinatiebepalingen met den Leidschen meridiaancirkel. Meermalen toch moeten deze metingen kort na het oogenblik van waarneming worden herleid, nog voor dat omtrent de momentane poolshoogte, een van de belangrijkste herleidingselementen, eenig resultaat is bekend.

De algemeene uitkomsten van dit onderzoek hoop ik binnen kort meer uitvoerig mee te deelen. Thans wensch ik slechts een voorloopige mededeeling te doen omtrent een storing, die in den loop van het jaar 1907 moet hebben plaats gevonden.

Reeds spoedig na den aanvang van mijn onderzoek bleek mij, dat

[1]) Verslagen Koninkl. Akad. van Wetensch. 24 Juni 1905, 185.

terwijl de beweging der pool tot het begin van 1907 zich door eenvoudige formules met redelijke juistheid liet voorstellen, de latere waarnemingen een geheel afwijkend gedrag deden zien. Aanvankelijk waren uit verschillende publicaties van Prof. ALBRECHT slechts de uitkomsten bekend van de waarnemingen tot 1908.5, en was het tijdvak na de storing te kort, om den aard der verandering en het verder beloop met eenige zekerheid vast te stellen. In N°. 4414 der *Astronomische Nachrichten* gaf ALBRECHT later de door hem uit de waarnemingen afgeleide poolcoördinaten voor het tijdvak 1908.0 tot 1910.0 terwijl in den loop van Juni 1911 in *Astron. Nachr.* N°. 4504 een nieuwe voortzetting van de tabel dezer coördinaten verscheen, gaande tot het begin van 1911, waardoor ik in staat gesteld werd, het tijdstip en de vermoedelijke natuur der gevonden storing nauwkeuriger na te gaan.

Zonder thans in details te kunnen treden, moet ik enkele uitkomsten van mijn vroeger onderzoek in het kort laten voorafgaan.

Van 1890.0 tot het begin van 1907 bleek de beweging van de pool zich te laten ontleden in een jaarlijksche ellips, en een ongeveer veertien-maandelijksche cirkelbaan, die beide retrograad werden doorloopen. De poolcoördinaten lieten zich dus voorstellen door

$$\left.\begin{aligned} x &= \xi + x_1 + x_2 \\ y &= \eta + y_1 + y_2 \end{aligned}\right\} \quad \ldots \ldots \quad (1)$$

waarin de indices 1 betrekking hebben op de coördinaten in de jaarlijksche ellips, de indices 2 op die in den 14-maandelijkschen cirkel, terwijl ξ en η de middelpuntscoördinaten voorstellen.

Ik begon met voor het tijdvak 1890.0 tot 1899.8 overal, waar de waarnemingen het toelieten, den z-term af te leiden. De gevonden waarden van z voor de overeenkomstige tiende deelen der verschillende jaren middelende, verkreeg ik 10 middentallen, die ik zoo goed mogelijk voorstelde door een sinusoïde:

$$z = + 0''0043 \sin \psi + 0''0221 \cos \psi$$

waarin ψ geteld wordt van den aanvang van het jaar af. Uit de voor dezen z-term verbeterde waarden van $\Delta\varphi$ berekende ik de rechthoekige poolcoördinaten x en y voor dat tijdvak, zoodat ik een doorloopende, homogeen herleide reeks dezer coördinaten van 1890.0 tot 1908.5 verkreeg. Daaruit leidde ik in eerste benadering den jaarlijkschen component af voor drie tijdvakken:

a van 1890.0 tot 1897.0
b van 1895.5 tot 1902.5
c van 1901.0 tot 1908.0

Voor deze drie tijdvakken vond ik een ellips, die in grootte, vorm en stand van de assen kleine veranderingen vertoonde, wat echter niet behoeft te verwonderen, als men de hoofdoorzaak van dezen component zoekt in storingen van atmosferischen aard, als: verdeeling van luchtdruk in de verschillende jaargetijden, ophooping van sneeuw en ijs in den winter en dergelijke.

Slechts één resultaat van dit onderzoek wensch ik thans reeds met een enkel woord te vermelden.

Terwijl voor de tijdvakken *a* en *b* het middelpunt van de beide banen nagenoeg volkomen samenviel met den aangenomen oorsprong van coördinaten, werden over het tijdvak *c* bij deze eerste benadering als middelpuntscoördinaten gevonden:

$$\xi = + 0''.009 \qquad \eta = + 0''.032.$$

De waarnemingen van dit tijdvak zijn alle verricht op de zes internationale breedtestations, en door prof. ALBRECHT gelijkvormig bewerkt. De door hem gekozen oorsprong van coördinaten vormt werkelijk vrij nauwkeurig het middelpunt van de poolbaan voor het eerst bewerkte gedeelte der waarnemingen van 1899.9 tot het begin van 1901, en werd als zoodanig door hem aangenomen als „middelbare pool". Bij de door ALBRECHT gevolgde herleidingsmethode kon het niet anders, of hij moest in latere jaren steeds dezelfde middelbare pool terugvinden. Eerst een analyse van de beweging kan, na aftrek van de *periodieke* componenten, in de al of niet standvastigheid van de overblijvende middelpuntscoördinaten een kriterium opleveren voor het beantwoorden van deze vraag.

De drie gevonden jaarlijksche ellipsen liet ik aan de grenzen der tijdvakken vloeiend in elkander overgaan, en hieruit leidde ik van 0.1 tot 0.1 jaar de waarden van x_1 en y_1 af. Deze, benevens ξ en η, van x en y aftrekkende, verkreeg ik een doorloopende reeks waarden van x_2 en y_2, die voor een eerste benadering van den tweeden component dienden. Deze reeks splitste ik in tweeën:

A : 1890.0 tot 1899.8 $\qquad$ B : 1899.9 tot 1908.0

en leidde allereerst uit de doorgangen door de coördinatenassen den duur der periode af. Ik vond:

uit A: $\quad P_2 = 1.198$ jaar
uit B: $\quad P_2 = 1.174$ jaar,

beide echter met tamelijke onzekerheid. Voorloopig besloot ik, een algemeen gemiddelde in te voeren, en berekende uit A en B samen:

$$P_2 = 1.188 \text{ jaar} = 434.1 \text{ dag}.$$

Den vorm onderzocht ik voor drie gedeelten van het tijdvak, en vond 3 ellipsen, die zoo na met elkander overeenstemden, dat ze

zonder bezwaar waren samen te vatten in één gemiddelde baan:

$$x_2 = + 0.''123 \sin \psi_2 - 0.''057 \cos \psi_2$$
$$y_2 = + 0.\ 061 \sin \psi_2 + 0\ \ 126 \cos \psi_2$$

waarbij ψ_2 gerekend is van 1890.198, en per jaar toeneemt met 360° : 1.188 = 303.°03.

Vat men de beide periodieke termen samen, dan komt er:

$$x_2 = 0.''136 \sin (\psi_2 + 335.°1)$$
$$y_2 = 0.''140 \sin (\psi_2 + \ 64.°2)$$

Praktisch zijn beide amplituden gelijk en verschillen de fasen 90°, zoodat de baan een cirkel blijkt te zijn met een straal van bijna 0.''14.

De hieruit berekende coördinaten x_2 en y_2 werden nu gebruikt, om den jaarlijkschen component in tweede benadering nader te onderzoeken. Voor mijn tegenwoordig onderwerp vermeld ik slechts de uitkomst, die ik kreeg voor het tijdvak 1904.6 tot 1907.5, welk tijdvak onmiddellijk aan de storing van 1907 voorafgaat. Als middelpunts-coördinaten vond ik:

$$\xi = + 0.''001 \qquad \eta = + 0.''040$$

in goede overeenstemming met de bovenvermelde. De elliptische coördinaten werden:

$$\left. \begin{aligned} x_1 &= - 0.''075 \sin \psi_1 - 0\ ''019 \cos \psi_1 \\ y_1 &= + 0.''001 \sin \psi_1 - 0.''053 \cos \psi_1 \end{aligned} \right\} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

waarbij ψ_1 van den aanvang van het jaar af geteld is.

Dezen jaarlijkschen component der beweging heb ik nu voor het tijdvak 1904.0 tot 1911.0 als constant beschouwd, en de waarnemingsresultaten x en y met deze x_1 en y_1 verminderd. Uit de resteerende waarden voor $\xi + x_2$ en $\eta + y_2$ berekende ik met den gevonden periodeduur van 434.1 dag twee ellipsen, nl. voor de tijdvakken 1904.0—1907.0 en 1908.0—1911.0. Ik vond:

$$1904.0 - 1907.0 \left\{ \begin{aligned} \xi &= + 0.''003 \qquad & x_2 &= 0.''115 \sin (\psi_2 + 199.°2) \\ \eta &= + 0.''044 \qquad & y_2 &= 0.''121 \sin (\psi_2 + 288.°3) \end{aligned} \right.$$

ψ_2 geteld van 1904 0 af

$$1908.0 - 1911.0 \left\{ \begin{aligned} \xi &= + 0.''008 \qquad & x_2 &= 0.''252 \sin (\psi_2 + 286.°1) \\ \eta &= + 0.''037 \qquad & y_2 &= 0.''249 \sin (\psi_2 + \ 10.°4) \end{aligned} \right.$$

ψ_2 geteld van 1909.0 af.

Beide banen zijn zóó na cirkelvormig, dat ik ze verving door de volgende twee cirkels:

TABEL I.

Epoche	Waarneming		Berekening		W—B	
	x	y	x	y	Δx	Δy
1904.0	— 43	— 141	— 60	— 121	+ 17	— 20
.1	— 146	— 86	— 148	— 72	+ 2	— 14
.2	— 170	+ 5	— 188	+ 13	+ 18	— 8
.3	— 162	+ 97	— 166	+ 105	+ 4	— 8
.4	— 94	+ 183	— 91	+ 179	— 3	+ 4
.5	+ 1	+ 211	+ 15	+ 211	— 14	0
.6	+ 87	+ 175	+ 115	+ 189	— 28	— 14
.7	+ 151	+ 123	+ 180	+ 122	— 29	+ 1
.8	+ 181	+ 55	+ 189	+ 32	— 8	+ 23
.9	+ 148	— 28	+ 141	— 55	+ 7	+ 27
1905.0	+ 92	— 101	+ 52	— 111	+ 40	+ 10
.1	— 11	— 144	— 46	— 120	+ 35	— 24
.2	— 121	— 125	— 125	— 80	+ 4	— 45
.3	— 144	— 54	— 158	— 7	+ 14	— 47
.4	— 131	+ 38	— 141	+ 78	+ 10	— 39
.5	— 82	+ 127	— 79	+ 148	— 3	— 21
.6	+ 1	+ 182	+ 3	+ 182	— 2	0
.7	+ 84	+ 189	+ 80	+ 173	+ 4	+ 16
8	+ 122	+ 145	+ 128	+ 126	— 6	+ 19
.9	+ 148	+ 68	+ 136	+ 57	+ 12	+ 11
1906.0	+ 105	— 6	+ 105	— 12	0	+ 6
.1	+ 36	— 55	+ 49	— 61	— 13	+ 6
.2	— 35	— 62	— 12	— 77	— 23	+ 15
.3	— 78	— 34	— 60	— 61	— 18	+ 27
.4	— 102	+ 14	— 83	— 18	— 19	+ 32
.5	— 100	+ 72	— 78	+ 36	— 22	+ 36
.6	— 73	+ 112	— 53	+ 85	— 20	+ 27
.7	— 35	+ 133	— 17	+ 117	— 18	+ 16
.8	— 9	+ 133	+ 15	+ 127	— 24	+ 6
.9	+ 14	+ 139	+ 40	+ 115	— 26	+ 24
1907.0	+ 44	+ 122	+ 50	+ 86	— 6	+ 36
1908.0	— 81	+ 193	— 117	+ 215	+ 36	— 22
.1	+ 14	+ 227	— 28	+ 247	+ 42	— 20
.2	+ 118	+ 204	+ 76	+ 227	+ 42	— 23
.3	+ 195	+ 136	+ 170	+ 157	+ 25	— 21
.4	+ 235	+ 41	+ 225	+ 54	+ 10	— 13
.5	+ 209	— 67	+ 225	— 57	— 16	— 10
.6	+ 134	— 141	+ 161	— 149	— 27	+ 8
.7	+ 29	— 165	+ 50	— 193	— 21	+ 28
.8	— 114	— 152	— 82	— 174	— 32	+ 22
.9	— 210	— 89	— 197	— 96	— 13	+ 7
1909.0	— 257	+ 29	— 260	+ 24	+ 3	+ 5
.1	— 242	+ 154	— 248	+ 155	+ 6	— 1
.2	— 162	+ 268	— 160	+ 259	— 2	+ 9
.3	+ 7	+ 327	— 18	+ 303	+ 25	+ 24
.4	+ 189	+ 303	+ 137	+ 275	+ 52	+ 28
.5	+ 289	+ 180	+ 260	+ 178	+ 29	+ 2
.6	+ 318	+ 26	+ 311	+ 37	+ 7	— 11
.7	+ 266	— 114	+ 272	— 108	— 6	— 6
.8	+ 109	— 207	+ 152	— 213	— 43	+ 6
.9	— 72	— 253	— 14	— 248	— 58	— 5
1910.0	— 184	— 234	— 179	— 200	— 5	— 34
.1	— 262	— 90	— 291	— 80	+ 29	— 10
.2	— 296	+ 78	— 315	+ 78	+ 19	0
.3	— 231	+ 241	— 243	+ 226	+ 12	+ 15
.4	— 73	+ 327	— 97	+ 322	+ 24	+ 5
.5	+ 120	+ 345	+ 82	+ 336	+ 38	+ 9
.6	+ 268	+ 266	+ 237	+ 264	+ 31	+ 2
.7	+ 326	+ 88	+ 323	+ 125	+ 3	— 37
.8	+ 299	— 80	+ 313	— 37	— 14	— 43
.9	+ 195	— 210	+ 214	— 177	— 19	— 33
1911.0	(+ 2)	(— 282)	+ 53	— 254		

$$\begin{array}{ll} 1904.0\text{—}1907.0 & \left\{ \begin{array}{l} x_2 = 0.''118 \sin(\psi_2 + 179.^\circ 3) \\ y_2 = 0.''118 \cos(\psi_2 + 179.^\circ 3) \end{array} \right. \\ 1908.0\text{—}1911.0 & \left\{ \begin{array}{l} x_2 = 0.''250 \sin(\psi_2 + 188.^\circ 7) \\ y_2 = 0.''250 \cos(\psi_2 + 188.^\circ 7) \end{array} \right. \end{array} \quad \ldots \quad (3)$$

ψ_2 voor beide geteld van 1907.5 af.

De middelbare fouten van de gevonden getallenwaarden heb ik nog niet kunnen afleiden, maar als we bedenken, dat ALBRECHT de onzekerheid van elk zijner poolcoördinaten op $\pm$ 0''.02 schat, dan rechtvaardigen de gevonden uitdrukkingen de volgende twee conclusies:

1°. de middelpuntscoördinaten zijn onveranderd gebleven;

2°. het berekende faseverschil van 9° is te gering om er voor te kunnen instaan, te meer, daar het aannemen van een iets kleinere P_2 [1]) het verschil geheel kan doen verdwijnen.

Ik nam daarom voor beide tijdvakken:

$$\begin{array}{ll} \xi = +0''.006 & x_2 = c_2 \sin(\psi_2 + 184^\circ.0) \\ \eta = +0\ .040 & y_2 = c_2 \cos(\psi_2 + 184^\circ.0) \end{array} \quad \ldots \quad (4)$$

waar weer ψ_2 van 1907.5 af is geteld, en verder

van 1904.0 tot 1907.0: $c_2 = 0''.118$

van 1908.0 tot 1911.0: $c_2 = 0\ .250$.

Uit (2) en (4) berekende ik nu volgens (1) de theoretische waarden van x en y en vergeleek ze met de uitkomsten der waarnemingen volgens ALBRECHT. Tabel I geeft het resultaat dezer vergelijking; als eenheid geldt overal het duizendste deel der boogseconde.

De verschillen W—B (Waarneming—Berekening) geven als middelbare afwijking van mijn berekende waarden:

1904—1907: $m_1 = \pm\ 0''.0204$

1908—1911: $\pm\ 0\ .0237$

terwijl, naar ik reeds vermeldde, ALBRECHT de onzekerheid van zijn x en y op $\pm$ 0''.020 schat.

Ik meen hieruit te mogen besluiten, dat binnen de grenzen van de waarnemingsfouten de gevonden componenten (2) en (4) de poolbeweging geheel voorstellen.

Hieruit volgt dan:

1°. dat de verandering der beweging in den loop van 1907 moet hebben plaatsgehad;

2°. dat de storing geen merkbare faseverschuiving of verplaatsing van de middelbare pool heeft veroorzaakt;

---

[1]) Zie hierover aan het slot van deze mededeeling.

3°. dat de verandering geheel neerkomt op een geleidelijke, of wel min of meer plotselinge vergrooting van de amplitude der 14-maandelijksche beweging van 0″.12 op 0″.25.

Op de volgende wijze heb ik getracht, althans voorloopig den aard en het tijdstip der storing nog nader na te gaan.

Uit de voor 1904—1907 gevonden uitdrukkingen leidde ik de pooleoördinaten af, zooals die in 1907.0—1908.0 hadden moeten zijn, als de beweging ongestoord ware voortgezet. Ik vond:

TABEL II.

Epoche	Waarneming		Berekening		W—B	
	x	y	x	y	Δx	Δy
1907.0	+ 44	+ 122	+ 39	+ 95	+ 5	+ 27
.1	+ 63	+ 64	+ 44	+ 64	+ 19	0
.2	+ 67	+ 13	+ 44	+ 32	+ 23	— 19
.3	+ 65	— 28	+ 42	+ 4	+ 23	— 32
.4	+ 37	— 63	+ 35	— 14	+ 2	— 49
.5	+ 3	— 81	+ 23	— 21	— 20	— 60
.6	— 43	— 63	+ 4	— 17	— 47	— 46
.7	— 101	— 17	— 22	0	— 79	— 17
.8	— 147	+ 45	— 50	+ 27	— 97	+ 18
.9	— 137	+ 123	— 70	+ 61	— 67	+ 61
1908.0	— 81	+ 193	— 74	+ 104	— 7	+ 89

De laatste kolommen W—B leveren als middelbare fout ± 0″0461, wat veel grooter is dan de nauwkeurigheid der waarnemingen toelaat. Bovendien doet een blik op de rij dier verschillen zien, dat tot 1907.3 of 1907.4 geen voldoende reden bestaat, om reeds dan van een gestoorde beweging te spreken, maar dat de volgende verschillen zeker niet toelaatbaar zijn.

In de tweede plaats heb ik de waargenomen coördinaten vergeleken met die, welke voor 1907 zouden volgen uit de voor het tijdvak 1908—1911 gevonden formules. Tabel III geeft de uitkomsten dezer vergelijking.

Als middelbare waarde van de verschillen tusschen waarn. en berekening vindt men hier ± 0″.0591, wat zeker nog minder is toe

TABEL III.

Epoche	Berekening		W—B	
	x	y	Δx	Δy
1907.0	+ 140	+ 183	— 96	— 61
.1	+ 180	+ 91	— 117	— 27
.2	+ 179	— 12	— 112	+ 25
.3	+ 140	— 100	— 75	+ 72
.4	+ 71	— 152	— 34	+ 89
.5	— 1	— 157	+ 4	+ 76
.6	— 90	— 115	+ 47	+ 52
.7	— 149	— 36	+ 48	+ 19
.8	— 173	+ 62	+ 26	— 17
.9	— 155	+ 154	+ 18	— 31
1908.0	— 96	+ 219	+ 15	— 26

te laten dan de vorige waarde. Hier zijn het de verschillen W—B van 1907.0 tot ongeveer 1907.6, die zeer abnormale bedragen bereiken: van 1907.7 af kan men de overeenkomst bevredigend achten.

Hieruit zou schijnen te volgen, dat de verandering in de beweging van de pool vrij snel moet hebben plaats gegrepen, en wel tusschen ongeveer 1907.3 en 1907.7. Bij nader inzien schijnt het mij echter toe, dat de waarnemingen deze gevolgtrekking niet voldoende rechtvaardigen, daar eerder gezegd kan worden, dat de werkelijke baan zich in den loop van 1907 meer en meer van de eerste theoretische (1904—'07) verwijderde, om tot de tweede, die volgens 1908—'11, te naderen.

Beter dan uit de voorgaande tabellen II en III springt dit in het oog op de bijgevoegde figuur, waar de drie banen zijn voorgesteld. De doorgetrokken kromme geeft de poolbaan aan naar de waarnemingen op de 6 internationale stations; de berekende banen zijn door stippellijnen aangeduid, de binnenste volgens de uit 1904—'07 gevonden elementen, de buitenste volgens die uit 1908—'11.

Nu was reeds uit tabel I en de daaruit afgeleide middelbare fouten gebleken, dat de gevonden elementen (4) de waarnemingen vóór 1907 en na 1908 met de vereischte nauwkeurigheid voorstellen, en

de figuur doet zien, dat de waarnemingen in 1907 veeleer een geleidelijken dan een sprongsgewijzen of althans zeer snellen overgang van de eene op de andere baan aanduiden. Dit heeft mij aanleiding gegeven tot de onderstelling, dat de amplitude c_2 van den 14-maandelijkschen cirkel in den loop van 1907 geleidelijk van 0″.118 tot 0″.250 is toegenomen, en de berekening gaf mij daarop een zoo goede overeenstemming met de waargenomen coördinaten, dat ik bij deze onderstelling ben blijven staan.

Voor een streng onderzoek in deze zou het trouwens noodig geweest zijn, tot de oorspronkelijke waarnemingen van de verschillende stations terug te gaan. De coördinaten van ALBRECHT toch zijn door een vereffeningsmethode verkregen, en uit den aard der zaak veranderen daardoor zelfs vrij groote sprongen in vloeiende overgangen. Vooreerst echter ontbrak voor een dergelijk onderzoek de tijd, en in de tweede plaats zou het zeer de vraag zijn, of de nauwkeurigheid van de afzonderlijke resultaten een besliste uitspraak zou toelaten.

In formule (4) substitueerde ik dus voor het jaar 1907:

$$c_2 = 0''.118 + 0''.132\,(t - 1907.0) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (5)$$

De berekende waarden van x_2 en y_2 vereenigende met den jaarlijkschen component en de constante middelpuntscoördinaten, verkreeg ik de waarden van x en y uit tabel IV.

TABEL IV.

Epoche	Waarneming		Berekening		W—B	
	x	y	x	y	Δx	Δy
1907.0	+ 44	+ 122	+ 50	+ 87	— 6	+ 35
.1	+ 63	+ 64	+ 64	+ 58	— 1	+ 6
.2	+ 67	+ 13	+ 73	+ 17	— 6	— 4
.3	+ 65	— 28	+ 73	— 30	— 8	+ 2
.4	+ 37	— 63	+ 53	— 70	— 16	+ 7
.5	+ 3	— 81	+ 12	— 91	— 9	+ 10
.6	— 43	— 63	— 46	— 81	+ 3	+ 18
.7	— 101	— 17	— 107	— 35	+ 6	+ 18
.8	— 147	+ 45	— 152	+ 42	+ 5	+ 3
.9	— 137	+ 123	— 159	+ 133	+ 22	— 10
1908.0	— 81	+ 193	— 117	+ 214	+ 36	— 21

Een blik op de kolommen W—B in vergelijking met de overeenkomstige van de tabellen II en III doet reeds zien, hoe belangrijk de overeenstemming tusschen waarn. en berek. verbeterd is. Voor de middelbare fout van een aansluiting vinden we ditmaal $\pm$ 0″.0150, wat zelfs kleiner is dan de onzekerheid van $\pm$ 0″.02, die in de waargenomen coördinaten overgebleven is.

De door invoering van (5) verkregen baan is in de figuur voorgesteld door afgebroken lijnen; bij de beoordeeling van de overeenstemming kan het zijn nut hebben, zich te herinneren, dat de eenheid van $^1/_{1000}$ boogsecunde, waarin de getallen van alle tabellen zijn uitgedrukt, op de oppervlakte der aarde een afstand van 3 centimeter vertegenwoordigt.

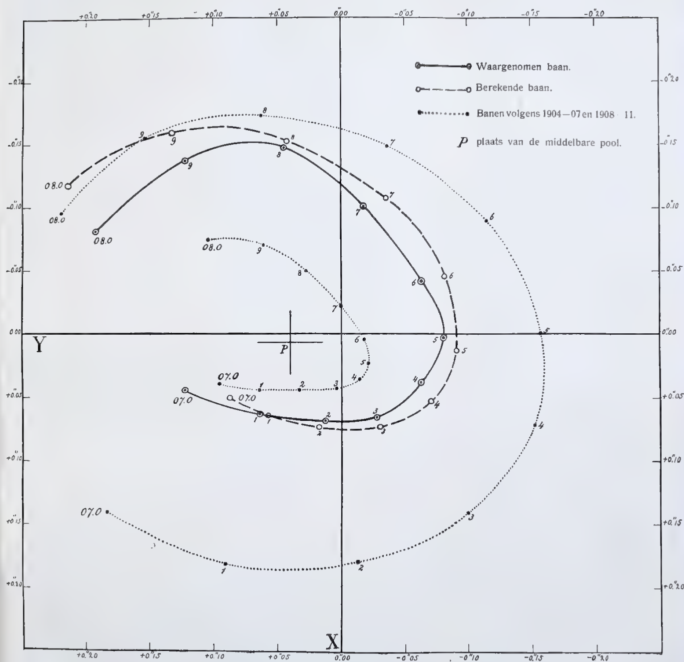
Waar nu uit het voorgaande wel gebleken is, dat de waarnemingen van 1904 tot 1911 alle door dezelfde elementen kunnen worden voorgesteld (behoudens de toename van c_2), doet zich de vraag voor, in hoever deze elementen in overeenstemming zijn met die uit oudere waarnemingen. Kleine schommelingen in de jaarlijksche ellips zijn uit de vroeger vermelde oorzaken zeer verklaarbaar. De vraag betreft dus voornamelijk aansluiting in periodenduur en in fase van den 14-maandelijkschen component.

In de Archives Néerlandaises, Série II, Tome II geeft Dr. E. F. VAN DE SANDE BAKHUYZEN op p. 479 voor dezen component een met zorg bewerkte samenstelling van doorgangen door de positieve x-as, d. i. door den meridiaan van Greenwich. Uit mijne op p. 153 vermelde rekeningen heb ik deze lijst aangevuld met twee nieuwe epochen, één afgeleid uit de waarnemingen van 1890 tot 1899.8, de andere uit die van 1899.9 tot 1907. Ik vergeleek daarna de geheele reeks met de door E. F. VAN DE SANDE BAKHUYZEN verkregen elementen:

$$\text{Epoche} = \text{J. D. } 2408567 \qquad P_2 = 431^d.14.$$

Stellen we de correcties van deze elementen respectievelijk voor door u en v, dan krijgen we de volgende vergelijkingen:

1. Washington 1e vert.	1862—67	$u - 14\,v = -\,26^d$	$p = 2$
2. Pulkowa vert. c., Pol.	1863—70	$u - 13\,v = +\,72$	2
3. Leiden, Fund. sterren	1864—68	$u - 12\,v = \,0$	2
4. Leiden, Polaris	1864—74	$u - 12\,v = -\,8$	2
5. Greenw., Trans. cirk.	1865—72	$u - 12\,v = +\,41$	1
6. Pulk., vert. c., Fund. st.	1863—75	$u - 10\,v = +\,23$	4
7. Pulk., vert. c., Pol.	1871—75	$u - 8\,v = +\,28$	2
8. Pulk., 1e vert.	1875—82	$u - 3\,v = +\,16$	2
9. Pulk., vert. c.	1882—91	$u + 3\,v = +\,6$	4


Waargenomen baan.
Berekende baan.
Banen volgens 1904—07 en 1908—11.
P plaats van de middelbare pool.
Y
X
P
07.0
08.0

10.	Greenw., trans. c.	1880—91	$u + 3\,v = +\ 9$	1
11.	Madison	1883—90	$u + 5\,v = -18$	1
12.	Lyon	1885—93	$u + 6\,v = -\ 2$	2
13.	Albrecht-Zwiers	1890—99	$u + 10\,v = -\ 3$	6
14.	Albrecht-Zwiers	1900—07	$u + 19\,v = +30$	8

De oplossing van deze vergelijkingen, met inachtneming van de gewichten p geeft:

$$u = +\,13^d.42 \qquad v = +\,0^d.097$$

zoodat de nieuwe elementen worden:

$$\text{Epoche} = \text{J. D. } 2408580 \qquad P_2 = 431^d.24.$$

De afwijkingen, die deze elementen overlaten, zijn:

1.	— 38 dagen	8.	+ 3 dagen
2.	+ 60 „	9.	— 8 „
3.	— 12 „	10.	— 5 „
4.	— 20 „	11.	— 32 „
5.	+ 29 „	12.	— 16 „
6.	+ 11 „	13.	— 17 „
7.	+ 15 „	14.	+ 15 „

Ofschoon deze berekening van de periodelengte P_2 niet als een definitieve gelden mag, meen ik toch nu reeds te mogen besluiten, dat de aansluiting van de nieuwere aan de oude waarnemingen bevredigend is. De nu gevonden lengte van de zoogenaamde 14-maandelijksche periode, overeenkomende met een jaarlijksche faseverandering van 304°.95, brengt zelfs de uit 1904—'07 en 1908—'11 gevonden fasen, die (p. 156) voor 1907.5 met $P_2 = 434^d.1$ een verschil van 9°.4 opleverden, in nog nadere overeenstemming. De fases van 1905.5 en van 1909.5 met de boven gegeven waarde van $\frac{d\psi_2}{dt}$ op 1907.5 herleidende, krijgen we:

uit 1904—1907: ψ_2 voor 1907.5 = 183°.14

uit 1908—1911: ψ_2 voor 1907.5 = 184°.89.

Ik meen dus als wel vaststaande te mogen aannemen, dat de storing in 1907 geen merkbare faseverschuiving heeft teweeggebracht.

Voor de verklaring van de in ieder geval vrij snel opgetreden verandering in de 14-maandelijksche beweging lag het zeker voor de hand, aan den invloed te denken van massaverplaatsingen, bijv. door vulkanische uitbarstingen, aardbevingen of grondverschuivingen. Den invloed hiervan heeft HELMERT reeds ontwikkeld in zijn *Höhere Geodäsie*, II Teil, S. 416—418, maar de details van het gevonden verschijnsel beantwoorden niet aan zijn uitkomsten. Een stootsgewijze

massaverplaatsing moet in hoofdzaak tot gevolg hebben, dat de as van het grootste traagheidsmoment haar richting verandert, waardoor de openingshoek van den kegel, dien de momentane rotatieas om de traagheidsas beschrijft, in grootte gewijzigd wordt. Daardoor zouden in de middelwaarden van de geografische breedten veranderingen moeten optreden, terwijl de analyse der waargenomen beweging juist een onveranderde ligging van de middelbare pool gaf. De oorzaak van het verschijnsel ligt dus nog in het duister, en de mechanische theorie van de poolbeweging telt een onopgelost vraagstuk meer.

Leiden, Juni 1911.

Natuurkunde. De Heer KAMERLINGH ONNES biedt aan Meded. N°. 123^a uit het Natuurkundig Laboratorium te Leiden: „*Verdere proeven met vloeibaar helium. E. Een heliumcryostaat. Opmerkingen over de vorige Mededeelingen.*”

§ 1. *Inleiding.* In het aan J. M. VAN BEMMELEN in October 1910 aangeboden Gedenkboek werd eene inrichting beschreven, bij welke het gelukt was vloeibaar helium uit den bereidingstoestel over te brengen in een andere ruimte, waarin meetwerktuigen in het heliumbad gedompeld konden worden. Van deze inrichting was toen partij getrokken om na te gaan tot hoever men vloeibaar helium kon afkoelen voor het vast wordt, en om tot de laagste tot nu toe bereikte temperaturen af te dalen. Doch gelijk in dezelfde Mededeeling reeds werd vermeld bleek, deze inrichting niet de noodige zekerheid aan te bieden.

De proeven (December 1910) over den galvanischen weerstand der metalen bij heliumtemperaturen en over de thermische eigenschappen van helium waren daarom weder verricht met behulp van toestellen, gebracht in de ruimte van den heliumliquefactor, waarin zich de bij het expandeeren van het gas gevormde vloeistof verzamelt. Maar men kan, zoolang niet een roertoestel in het heliumbad is aangebracht, wat bij deze inrichting zeer groote moeilijkheden zou medebrengen, niet vertrouwen op de gelijkmatigheid van de temperaturen van het bad, welke toch voor nauwkeurige temperatuurbepaling eene eerste voorwaarde is. Het was dus dringend noodig [1]) een cryostaat te construeeren, die, al bleef hij dan ook nauw met den liquefactor verbonden, toeliet, dat de toestellen, die men in het heliumbad een plaats wenscht te geven, vrij van boven af, daarin worden gebracht. In het volgende wordt een cryostaat beschreven, die aan den gestelden eisch voldoet. Met dezen cryostaat werden o.a.

[1]) Vergelijk ook Med. N°. 119, Zittingsverslag Febr. 1911 A § 6.

de proeven over het verdwijnen van den weerstand van zuiver kwik (Med. N°. 120 Ztg.Versl. April 1911 en Med. N°. 122^b Zittings-Versl. Mei 1911) verricht.

Nu over dezen cryostaat beschikt kan worden, is het o.a. mogelijk de weerstand van een kwikdraad te meten, wiens vier verbindings-draden WHEATSTONE-brug met methode CALLENDAR, gewone differentiaal-galvanometermethode, methode der over elkander grijpende nevensluiting, methode van meting van potentiaalverval en stroomsterkte) met de meetwerktuigen zelf ook van kwik zijn tot waar de gewone temperatuur heerscht (glazen buizen gevuld met (beneden vast) kwik). Eveneens verminderen verschillende bezwaren van het onderzoek over de met de galvanische geleiding samenhangende verschijnselen, naar aanleiding waarvan verder wordt nagegaan in hoever men voor de meting van allerlei zeer kleine potentiaalverschillen partij kan trekken van de gevoeligheidsvermeerdering, die zich verkrijgen laat door den stroomdrager in den galvanometer (bv. de klos [1]), de spoel, de stroomkring of de snaar) op de temperatuur van vloeibare waterstof te brengen. Eindelijk kan beproefd worden te komen tot baden op temperaturen tusschen het kookpunt van helium en het smeltpunt van waterstof, die juist voor den weerstand (en misschien ook voor de specifieke warmte) zeer belangrijk beloven te worden en die ook noodig zijn voor eene (reeds eenmaal door onvoldoende standvastigheid van de temperatuur verijdelde) juiste meting van de kritische temperatuur van helium [2]).

---

[1]) De weerstand van een dundraadsklos wordt dan tot op die van een dikdraads verminderd.

[2]) De juiste kennis van deze is noodig voor de beoordeeling van de *thermische eigenschappen van het helium*. Naar aanleiding hiervan zij opgemerkt, dat op de afwijking van het helium van de gewone normale stoffen in tegengestelden zin van die der geassocieerde stoffen nog andere omstandigheden van invloed kunnen zijn dan in § 6 van Med. N°. 119 (Zittingsversl. Febr. 1911) werden beschouwd. Eene toename van de elongatie van vibratoren, welke aantrekkende deelen dichter aan het oppervlak der atomen brengt, zou toename van associatie bij hoogere temperatuur ten gevolge kunnen hebben. Maar in 't bijzonder kan, wanneer eene eigenaardigheid in de toestandsvergelijking aan de verandering van a en b wordt toegeschreven, deze evengoed worden teruggebracht tot het uitblijven van veranderingen, die bij de gewone normale stoffen (en misschien ook nog bij stoffen met niet al te lage kritische temperatuur, als argon en zuurstof) voorkomen en welke men bij de beoordeeling van de verandering van hunne a en b niet in aanmerking nam. Het geldt hier nl. vergelijking van het helium met de gewone normale stoffen. Eene toename van de waarde van b bij helium staat dus gelijk met het geheel of gedeeltelijk uitblijven van eene vermindering van b (samendrukbaarheid) bij de normale stoffen, en evenzoo staat eene toename van a met de temperatuur bij het helium gelijk met het uitblijven van de vermeerdering van a met het dalen der temperatuur tot welke men bij de gewone normale stoffen besluit.

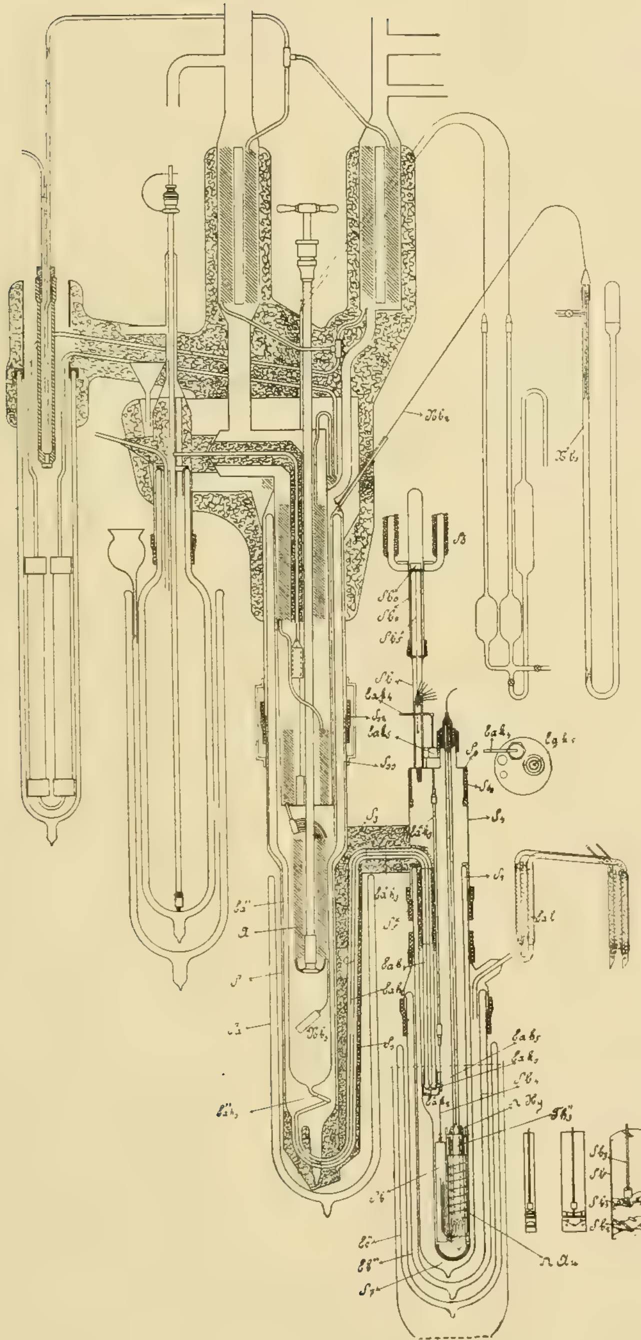
(Verg. ook de noot over de niet samendrukbaarheid van de argonatomen in Med. N°. 121 van KAMERLINGH ONNES en CROMMELIN. Zittingsverslag Juni 1911).

Een korte beschrijving van dezen cryostaat is dus wel gewenscht.

§ 2. *Beschrijving van den toestel.* Het principieele verschil met de in het VAN BEMMELEN-Gedenkboek beschreven inrichting is de afsluiting van den heliumliquefactor van de cryostaatruimte door een kraan en het overbrengen van het vloeibare helium door een hevel. Voor het overige sluit de toestel zich eenerzijds aan bij den in het VAN BEMMELEN-gedenkboek afgebeelden, anderzijds bij den liquefactor met vergroote opvangruimte, die in Med. N°. 119 Zitt. Versl. Februari 1911 werd beschreven. Voor de beschrijving van al wat aan den laatsten en den nieuwen toestel gemeen is kan dan ook naar Med. N°. 119 verwezen worden, de ter aanwijzing van dezelfde deelen gebruikte letters zijn dezelfde terwijl zij bij wijziging van een der deelen door een accent onderscheiden zijn. Evenals in Med. N°. 119 is voor een volledige beschrijving van de tot den heliumliquefactor behoorende met die van Med. N°. 108, Zitt. Versl. Aug. 1908 gemeenschappelijke deelen te verwijzen op laatstgenoemde Mededeeling en is de plaat bij Med. N°. 119 samen met die van N°. 108 naast de thans gegeven figuur te raadplegen. [1])

De verzilverde hevelbuis Eah, zie bijgaande Figuur die het vloeibare helium van uit het vacuumglas Ea'' van den liquefactor, waarin het zich verzamelt, naar het vacuumglas van den cryostaat S_7, het cryostaatglas, overbrengt is onder aan het vacuumglas bij $Ea''h_1$ vast geblazen. Het benedendeel van het liquefactorvacuumglas met de opgaande buis van de hevel Eah_2 bevindt zich in eene omhulling van vloeibare lucht in S_3, waarvan het is afgescheiden door een bij S_{11} aan het liquefactorglas gekitten en daarmede dus onwrikbaar verbonden nieuw zilveren kast S_1; aan deze kast is ook de ring S_4, die het cryostaatglas S_7 draagt onwrikbaar verbonden. Wanneer het cryostaatglas met den caoutchoucring S_5 hierin bevestigd is, en het deksel S_6 op de cryostaatruimte met den caoutchoucring S_{61} is verbonden, vormt deze kast met de verbindingsbuis S_2 en het cryostaatglas S_7 een gesloten ruimte. De ook weder bij den liquefactor evenals bij de vroeger beschreven cryostaten toegepaste verbinding met behulp van caoutchoucringen, welke ook boven de kitplaats S_{11} is aangebracht (S_{12}) en met een beveiligingsomhulling voorzien, verzekert een luchtdichte sluiting van het geheel. Een heliumthermometer met nieuwzilveren reservoir en stalen capillair, waarvan het reservoir Nb_1 in de ruimte van

[1]) Bij de constructie van dezen cryostaat zoowel als van de bij de verschillende proeven daarin geplaatste toestellen heb ik veel te danken aan het vernuft en de kunstvaardigheid van de Heeren FLIM, amanuensis, en KESSELRING, glasblazer bij het cryogeen laboratorium.



vloeibaar helium is aangebracht, en waarvan de capillair Nb_2 langs de spiraal A van den heliumliquefactor loopt, en die verder met steel Nb_3 en barometerbuis is voorzien, laat, naast den niveauaanwijs-thermometer S_5 van de waterstofruimte van den heliumliquefactor N en Na (verg. Plaat bij Med. 119) geplaatst, oordeelen over het opvangen van vloeibaar helium dat naar de cryostaatruimte kan worden overgebracht.

Langs de hevelbuis Eah_2 is bovenaan een koperen capillair Eal, ter zijde afzonderlijk afgebeeld, gelegd, die samen met de hevelbuis in een isoleerende laag is ingepakt, waardoor verkregen wordt dat het vloeibare helium bij het snel overstroomen slechts weinig warmte opneemt. Aan het in dit cryostaatglas mondende uiteinde Eah_5 van de hevelbuis bevindt zich het kraantje Eak, een om een horizontale as draaibaar klepje Eak_1, dat met behulp van een worm met grooten spoed Eak_2 tegen de opening van de vacuumbuis gedrukt wordt. De worm wordt boven het cryostaat deksel door het omdraaien van een handeltje Eak_4 aan het door een pakkingbus Eak_5 loopende worm-stangetje Eak_3 (gedeeltelijk van glas) bewogen.

Als roer-inrichting dient het pompje Sb van nieuwzilver, ter zijde afzonderlijk afgebeeld, met kleppenzuiger Sb_1 en voetkleppen Sb_2; de zuiger wordt met behulp van een draadje Sb_4 en van het week-ijzeren cylindertje Sb_6 binnen de glazenbuis Sb_7 door een magneet Sd medegenomen dien een electromotor op en neer beweegt [1]. Hierdoor wordt eene zeer krachtige circulatie verkregen.

Alleen het bovenste deel van het cryostaat glas is verzilverd. Ter hoogte van het kraantje houdt de verzilvering op, zoodat men de werking van het kraantje kan controleeren en den stand van den vloeistofspiegel in het cryostaatglas kan volgen. Het vacuumglas met vloeibare waterstof $E''b$, dat het cryostaatglas omgeeft is op een verticale strook na, al mede om den stand van het helium in het cryostaat-glas waar te kunnen nemen, verzilverd. Het vacuumglas met vloei-bare lucht $E'''c$, dat de vloeibare waterstof beschermt, eveneens. De ver-damping is voornamelijk het gevolg van warmtetoevoer van bovenaf door warmtegeleiding en geabsorbeerde straling van niet of niet vol-doende afgekoelde deelen (deksel, toeleidingsdraden naar weerstanden bijv.). Ook de straling, die door de doorzichtige deelen der wanden doorgelaten wordt, kan evenals de straling van bovenaf als zij door voorwerpen in aanraking met het helium (vooral in ondoorzichtige of metalen deelen van toestellen schijnt dit het geval) geabsorbeerd wordt,

---

[1]) Het oefent eene eigenaardige bekoring uit wanneer dit pompje, als de vloeistof-spiegel van het helium iets beneden den bovenrand er van daalt, de ijle vloeistof daarover uitstort.

tot belangrijke verdamping aanleiding geven.[1] In de snelle verdamping ligt nog een groot bezwaar bij vele proeven.

In het op de Plaat afgebeelde geval bevindt zich in den cryostaat (proeven van April 1911) *a*. de heliumthermometer Th_3'' (met capillair Th_3'); *b*. de goudweerstand Ω_{1a} (gouddraad geïsoleerd gewonden op cylindertje); *c*. de kwikweerstand Ω_{Hg}.[2] De laatste bestaat, om

[1]) Het geheel dezer *stralings- en absorptieverschijnselen bij uiterst lage temperaturen* leidt tot de overtuiging, dat bij het brengen op lage temperatuur van een de straling opvangend meetinstrument een ruim gebied van onderzoek gemakkelijk toegankelijk wordt. Opgemerkt zij, dat volgens de bekende formule $\lambda_m\, T = 0.294$ cm. graad, λ_m bij de laagste heliumtemperaturen de waarde van 2 mm. ongeveer verkrijgt (ook de bij het smeltpunt van waterstof bereikte waarde van ongeveer 0.2 m.m. is trouwens reeds aanzienlijk) en de door λ_m aangegeven warmtestralen dus bijna gelijk worden aan door LAMPA verwezenlijkte HERTZ'sche trillingen van kleine golflengte (4 mm.); verder dat voor 4° K., waarbij de vibratoren met de golflengte van 0,5 mm. die voor den galvanischen weerstand van beteekenis schijnen, tot rust komen, $\lambda_m = 0,7$ mm. ongeveer wordt.

[2]) Wat de schatting van de *frequentie der weerstandsvibratoren voor kwik*, (welke $a = 30$, zie Med. N°. 119B § 3 noot 6 bij tabel, Zittingsversl. Febr. 1911 geeft) betreft, zij werd door mij afgeleid door er op te letten, dat de ligging der belangrijke punten op de kromme, welke aangeeft hoe de weerstand van de temperatuur afhangt, door het smeltpunt bepaald schijnt, waarop in Med. N°. 99^c, Juni 1907, reeds gewezen werd. Het lag voor de hand, zooals wel meer geschied is, het denkbeeld van overeenstemmende toestanden bij de metalen toe te passen en het smeltpunt als eene overeenstemmende temperatuur te beschouwen. Verder meende ik, dat waar bij de schatting van elasticiteitsverschijnselen werd uitgegaan, het beginsel der mechanische gelijkvormigheid, gelijk dit door mij ter verklaring van de uitgebreide geldigheid van de wet der overeenstemmende toestanden van VAN DER WAALS is gedaan, kon worden toegepast.

Metalen in overeenstemmende toestanden worden dan als mechanisch gelijkvormige stelsels opgevat, waarbij de verschillende, in van lengte, massa en tijd afhangende eenheden uit te drukken, eigenschappen in overeenstemmende toestanden door dezelfde getalwaarden worden aangegeven bij gelijkmaking van eenheden, die voor elk metaal uit de daaraan eigen grond-eenheden $[L]$, $[M]$, $[T]$ worden opgebouwd. De natuurlijke eenheden van massa en volume zijn het atoomgewicht M en het atoomvolume, zoodat $[L] = M^{1/3}\rho^{-1/3}$ als ρ de dichtheid is. De aan de metalen eigen tijdseenheid is het reciproke van de hier gezochte frequentie, nl. de trillingstijd van de weerstandsvibratoren. Wegens de dimensie $[L^2MT^{-2}]$ van de levende kracht, die de temperatuur bepaalt, volgt uit de overeenstemmende smeltpuntstemperaturen θ_s en θ'_s en de uitdrukking ρ

$$[T] : [T'] = [L]M^{1/2}\theta_s^{-1/2} : [L']M'^{1/2}\theta'^{-1/2}_s =$$

$$= \rho^{-1/3}\, M^{5/6}\theta_s^{-1/2} : \rho'^{-1/3} M'^{5/6}\theta'^{-1/2}_s$$

zoodat met het trillingsgetal van kwik, uitgaande van de voor lood gevonden $a = 54$ te stellen zou zijn $a = 37$. Daar bij vergelijking met platina op dezelfde wijze 47 gevonden zou worden, kan hier alleen van ruwe benadering sprake zijn en scheen een verdere verlaging tot 30, die betere aansluiting beloofde mij bij deze schatting wel geoorloofd.

Later is mij de door LINDEMANN reeds in 1910 (Physik. Zeitschr.) op grond

bevriezen en ontdooien zonder splitsing van het kwik en zonder breuk van het glas mogelijk te maken, uit een reeks van in een kring geplaatste, door uitzettingsreservoirtjes gekoppelde U-vormige met kwik gevulde glazen capillairen, en heeft 4 toeleidingsdraden van platina voor de verbinding met de meettoestellen, die door een buis in het deksel naar buiten treden.

van meer gespecialiseerde voorstellingen opgestelde formule van de frequentie bekend geworden, uit welke de zoo even afgeleide betrekking onmiddelijk volgt, gelijk niet te verwonderen is, daar op die voorstellingen het beginsel der gelijkvormigheid kon worden toegepast. Terwijl ik gaarne deze gelegenheid aangrijp om op deze belangrijke berekeningen, naar welke ik reeds bij mijne eerste mededeeling had behooren te verwijzen, alsnog de aandacht te vestigen, is het misschien toch gelukkig te achten, dat ik deze niet gekend heb, daar zij voor kwik $a = 46$ geven, en ik juist door de schatting $a = 30$ kwam tot de voorspelling, dat de weerstand van kwik bij een deel der heliumtemperaturen zou kunnen worden waargenomen om lager te verdwijnen, welk vooruitzicht naast de kans om met een metaal te werken dat zuiver zou blijken, de proeven over kwik bijzonder uitlokkend maakte.

De vergadering wordt gesloten.

E R R A T A.

In het verslag der Vergadering van 27 Mei 1911:

p. 72 r. 13 v. b. staat: „bolvormigheid der moleculen", lees: „bollen wier straal de voor den gastoestand geldende gemiddelde straal der moleculen is".
„ 75 r. 22 v. b. i. pl. v. moet leze men wet
„ 80 „ 8 „ o. leze men na 0,00105 eene komma
„ 81 „ 1 „ b. „ „ „ extrapoleerende eene komma
„ 81 „ 12 „ „ i. pl. v. vermeerdering leze men vermindering
„ 82 „ 9 „ „ „ „ „ 0,086 leze men 0,084
„ „ „ 0,022 „ „ 0,021

In het verslag der Vergadering van 28 April 1911:

p. 1476 r. 15 v. o. i. pl. v. 1,146 leze men 0,146
„ 1477 „ 8 „ „ „ „ „ $+0{,}15'$ „ „ $+0{,}05'$

(12 Juli, 1911).

KONINKLIJKE AKADEMIE VAN WETENSCHAPPEN TE AMSTERDAM.

VERSLAG VAN DE GEWONE VERGADERING DER WIS- EN NATUURKUNDIGE AFDEELING van Zaterdag 30 September 1911.

Voorzitter: de Heer H. A. LORENTZ.
Secretaris: de Heer J. D. VAN DER WAALS.

INHOUD.

Het Proces-Verbaal der vorige vergadering wordt gelezen en goedgekeurd.

Ingekomen zijn:

1°. Missive van Z. Exc. den Minister van Binnenlandsche Zaken dd. 28 Juli 1911 met bericht, dat bij den Minister geen bezwaar bestaat tegen het voorstel der Afdeeling tot uitzending naar de wetenschappelijke Laboratoria op den Col d'Olen van den Heer H. PLANTEN, assistent bij het physiologisch Laboratorium der Rijks-Universiteit te Utrecht, en dat aan hem te dier zake eene toelage uit 's Rijks kas is verleend.

Voor kennisgeving aangenomen.

2°. Missive van denzelfden Minister dd. 19 Augustus 1911 met verzoek een ander plaatsvervangend gedelegeerde der Nederlandsche Regeering bij de „Commission polaire internationale" aan te wijzen in de plaats van den Heer W. D. H. BARON VAN ASBECK, die tot Gouverneur van Suriname is benoemd.

De Heeren C. LELY, MAX WEBER en J. P. VAN DER STOK, daartoe door den Voorzitter uitgenoodigd, hebben geadviseerd den Heer J. L. H. LUYMES, Luitenant ter zee 1°. klasse, als plaatsvervangend gedelegeerde aan te bevelen, welk advies den Minister bij schrijven der Afdeeling van 11 September 1911 werd medegedeeld.

3°. Schrijven van den Heer D. H. S. BLAUPOT TEN CATE te Arnhem, waarin de Afdeeling verzocht wordt het daarheen te willen leiden dat de niet uitgerekende hoogten van halftij voor Amsterdam (1700 - 1860) alsnog worden uitgerekend met het oog op het belang hiervan voor de kennis van de daling van den bodem van Nederland alsmede voor de kennis van periodieke veranderingen van het klimaat.

In handen gesteld van de Heeren H. G. VAN DE SANDE BAKHUYZEN, H. E. DE BRUYN en J. P. VAN DER STOK met verzoek om advies.

4°. Uitnoodiging van het Bestuur der Universiteit van Minnesota tot bijwoning van de plechtige installatie van den Heer GEORGE EDGAR VINCENT als President dier Universiteit, op 18 October a.s.

Op deze uitnoodiging werd bericht, dat de Akademie niet in de gelegenheid is een vertegenwoordiger te zenden, doch dat zij de beste wenschen uitspreekt voor den bloei der Universiteit.

5°. Circulaire van den Maire van Dole (Jura), waarin kennis gegeven wordt van het besluit van het Gemeentebestuur om het huis te Dole, waarin LOUIS PASTEUR geboren werd, voor rekening der gemeente aan te koopen. Om dit besluit tot uitvoering te brengen

zal het Gemeentebestuur van Dole er prijs op stellen ook steun van de verschillende Universiteiten en geleerde genootschappen te mogen ontvangen,

Ter kennisneming voor de leden beschikbaar gesteld.

6°. Schrijven van den Heer N. SLOMNESCO te Genève, waarin hij de Akademie verzoekt een beoordeeling te geven van een in dat schrijven opgenomen opstel van zijn hand, getiteld: „Contribution à l'étude de l'altération des métaux à l'air et à l'humidité en présence des matières azotées".

Aan den Heer SLOMNESCO zal geantwoord worden dat een zoodanige beoordeeling niet ligt op den weg der Akademie.

7°. Schrijven van den Heer M. MESLIN, hoogleeraar in de natuurkunde aan de Universiteit te Montpellier, ter begeleiding van een gedrukte „notice de ses travaux scientifiques." Hij verzoekt deze „notice" onder de aandacht van de leden der Akademie te brengen en doet tevens in zijn schrijven het aanbod hun die van zijne werken ten geschenke te zenden, welke zij mochten wenschen te ontvangen.

Ter kennisneming voor de leden beschikbaar gesteld.

8°. Schrijven van het lid der Akademie, den Heer K. F. WENCKEBACH te Groningen, waarin hij kennis geeft, dat hij, wegens zijne benoeming tot hoogleeraar aan de Universiteit te Straatsburg, met October a.s. Nederland metterwoon zal verlaten en daarmede ophoudt gewoon lid der Afdeeling te zijn.

De Voorzitter brengt in herinnering dat de Heer WENCKEBACH daarmede overgaat tot de correspondeerende leden der Akademie. Hij spreekt de hoop uit den Heer WENKEBACH nog vaak in de vergaderingen der Akademie tegenwoordig te zien en van hem ook in 't vervolg bijdragen te mogen ontvangen voor de werken der Akademie.

9°. Kennisgevingen van het overlijden van de gewone leden der Afdeeling, de Heeren C. H. WIND en T. PLACE, gestorven respectievelijk 8 en 22 Augustus j.l.

Beide kennisgevingen werden met een brief van rouwbeklag beantwoord.

De Voorzitter zegt naar aanleiding van deze verliezen, door de Akademie geleden, het volgende:

Mijne Heeren!

Het is onder den nog levendigen indruk van droevige verliezen dat wij onze werkzaamheden moeten hervatten; twee onzer medeleden werden in de laatste maanden van ons weggenomen, de een op de middaghoogte van het leven, de ander aan het einde eener veeljarige wetenschappelijke en maatschappelijke loopbaan.

CORNELIS HARM WIND,

op 7 November 1867 te Groningen geboren, en in 1886 als student aan de Rijksuniversiteit aldaar ingeschreven, toonde al spoedig zijn uitstekenden aanleg in verschillende richtingen. Eene breed opgevatte en veelzijdige studie, grootendeels in zijne vaderstad, maar gedurende korter of langer tijd ook te Leiden, te Berlijn en bij van 't Hoff te Amsterdam, werd in 1894 bekroond met zijne promotie op een proefschrift: „De locaalvariometer van Kohlrausch en het magnetisch veld in het physisch laboratorium te Groningen". Ook te Leiden had hij zich met fijne en moeilijke metingen bezig gehouden. De invloed eener magnetisatie op het door metalen teruggekaatste licht was er het onderwerp van geweest. Zijne proeven over de polaire reflexie op nikkel, zich aansluitende bij vroegere metingen van Sissingh en Zeeman over het verschijnsel van Kerr, leverden eene belangrijke bijdrage tot de kennis van den invloed van magnetische krachten op de lichtbeweging in metalen. Zij gaven hem aanleiding tot eene grondige bewerking van de theorie der onderzochte verschijnselen, waarvan de uitkomsten werden medegedeeld in zijne

uitvoerige „Studie over de theorie der magneto-optische verschijnselen in verband met het HALL-effect", in 1896 in de werken onzer Afdeeling opgenomen. Wat den inhoud daarvan betreft, moge hier alleen op eene merkwaardige voorspelling van een te voren niet waargenomen verschijnsel gewezen worden. De electromagnetische draaiing van het polarisatievlak, het verschijnsel van FARADAY, blijft achterwege als de lichtstralen loodrecht op de magnetische krachtlijnen loopen, en in verband hiermede zou het voor de hand liggen te meenen, dat de eigenschappen van het teruggekaatste licht door eene magnetisatie van den spiegel loodrecht op het invalsvlak niet kunnen worden gewijzigd. WIND leidde echter uit zijne formules af, dat zoodanige wijziging wel degelijk moet bestaan. Ofschoon de voorspelling door proeven van ZEEMAN bevestigd is, heeft zij weinig de aandacht getrokken, omdat er zich geene verdere beschouwingen aan laten vastknoopen, maar het vernuft waarvan zij blijk gaf, is er niet minder om.

Van 1895 tot 1902 was WIND lector in de theoretische natuurkunde aan de Universiteit te Groningen. Het waren jaren van eene vruchtbare werkzaamheid, waarbij ons de gelukkige vereeniging van experimenteel talent met helder theoretisch inzicht treft. Met ons medelid HAGA verrichtte hij de bekende onderzoekingen over de buiging der Röntgenstralen. Zij boden hem veelal gelegenheid tot scherpzinnige interpretatie der door hem zelf of anderen waargenomen verschijnselen, terwijl hij in een diepgaand wiskundig onderzoek de theorie der diffractie aan de nieuwe omstandigheden die zich thans voordeden, wist aan te passen.

Eene geheel andere richting moest hij inslaan toen hij in 1902 tot hoofddirecteur van het Meteorologisch Instituut benoemd werd. Eervolle opdracht voorzeker aan den toen 35-jarigen natuurkundige. Men was overtuigd dat hij in staat zou zijn, niet alleen leiding te geven aan den dienst van het Instituut, maar ook mettertijd, zoo de omstandigheden

hem gunstig waren, de theoretische meteorologie vooruit te brengen.

WIND zelf viel het niet licht, van het studieveld waarop hij zich tot dusver had bewogen, afscheid te nemen, en met grooten ernst gaf hij zich rekenschap van de moeilijkheden der taak die hem wachtte. Maar toen het besluit eenmaal genomen was, wijdde hij zich met hart en ziel aan het nieuwe werk. Onvermoeid was hij erop bedacht, de reeds gebruikte middelen van onderzoek te verbeteren en nieuwe in te voeren of voor te bereiden, daarbij het voorbeeld gevende van eene tot in bijzonderheden afdalende nauwgezetheid. En toen hij later De Bilt ging verlaten, beteekende dat geenszins dat hij zich van de belangen die hij daar had voorgestaan, zou afkeeren. Integendeel, hij stelde er prijs op die belangen, eerst als lid en later als secretaris van het College van Curatoren te kunnen behartigen, evenals hij lid bleef van de Commissie van toezicht over het Rijksinstituut voor het onderzoek der zee en Gedelegeerde van Nederland in den Permanenten internationalen raad voor dat onderzoek. Wat de theoretische meteorologie betreft, daarop bleef tot het laatste toe zijn blik gericht.

Nadat hij in 1903 tot lid der Akademie was gekozen, zagen wij hem, nu 6 jaren geleden, het hoogleeraarsambt in mathematische physica en theoretische mechanica aan de Universiteit te Utrecht aanvaarden. Vol moed en lust, en naar het scheen met eene veelbelovende toekomst vóór zich. Maar, helaas, nog maar een korte tijd van ongestoorden arbeid werd hem geschonken; binnen weinige jaren vertoonde zich de kwaal die zijne krachten zou sloopen. Thans dringt zich, naast onze waardeering van zijne gaven en zijne toewijding, zijn persoon en zijn werk, de weemoedige gedachte op den voorgrond aan de niet afgewerkte taak, aan menig denkbeeld dat niet tot rijpheid, menig plan dat niet tot uitvoering is gekomen.

Wij deelen van harte in den rouw waarin zijn heengaan hen die hem het dierbaarst waren, heeft gedompeld.

Den 22sten der vorige maand overleed te Amsterdam

THOMAS PLACE,

de oudste onzer werkende leden; hij had gedurende 36 jaren tot deze Afdeeling behoord, van welke hij van 1881 tot 1883 ondervoorzitter was.

Den 13den December 1842 te Zeist geboren, volbracht hij zijne studien te Utrecht, waar vooral het onderwijs van DONDERS hem aantrok. Opgeleid in diens school, werd hij een der eersten hier te lande, die de hulpmiddelen der natuurkunde aan physiologisch onderzoek dienstbaar maakten. DONDERS heeft bij herhaling van zijne groote ingenomenheid met den jongeren vakgenoot getuigd en van zijn kant heeft PLACE steeds warme bewondering voor zijn grooten leermeester gevoeld.

Den 29sten Juni 1867 werd hij tot doctor in de geneeskunde bevorderd op een proefschrift „De contractiegolf der willekeurige spieren". De daarin beschreven met groote zorg verrichte proeven hadden tot doel den door een plotselingen electrischen prikkel in eene spier opgewekten contractietoestand als functie van den tijd te leeren kennen. Zij onderscheidden zich van soortgelijke vroeger door HELMHOLTZ genomen proeven hierdoor, dat met levende dieren werd gewerkt, zoodat de onderzochte spieren zooveel mogelijk in hun natuurlijken toestand bleven verkeeren. Bovendien, in plaats van een gewicht door de spier te laten opheffen, werd deze aan een stalen veer verbonden, waarvan de spanning eene maat voor den contractietoestand der spier opleverde.

De uitkomsten der talrijke metingen stemden over het geheel met die van HELMHOLTZ overeen. Echter werd het tijdsverloop

tusschen de prikkeling en het verschijnen der eerste waarneembare contractie aanmerkelijk korter bevonden dan bij de proeven van Helmholtz. Bij deze bedroeg dit latente stadium, als de spier onbelast was, gemiddeld 0,01 sec.; bij de waarnemingen van Place wisselde het in dat geval tusschen 0,004 en 0,006 sec. Zoo rees bij hem de vraag of wellicht onder geschikte omstandigheden het latente stadium nog korter zou kunnen worden, of zelfs geheel zou kunnen verdwijnen. Hij wijst erop dat dit met de hem ten dienste staande hulpmiddelen niet kan worden uitgemaakt. Maar, zegt hij, „het is te wachten dat (men met) eene fijnere methode, bij voorbeeld met behulp van het licht, voor den duur der latente periode eene geringere waarde vinden zal", eene voorspelling die door de veel latere onderzoekingen van Burdon Sanderson en door die van Koranyi en Vaz bewaarheid is geworden.

Na zijne promotie was Place een drietal jaren assistent van Heynsius in het physiologisch laboratorium te Leiden. Hij verrichtte aldaar, op nieuw op het voetspoor van Helmholtz, een onderzoek over de geleidingssnelheid in de beweegzenuwen van den mensch. Zijne bepalingen deden het verschil in de geleidingssnelheid in de meer peripheer en de meer centraal gelegen deelen eener zenuw duidelijk uitkomen, een punt dat in het werk van Helmholtz slechts op grond van weinige proeven met een enkel woord was aangeroerd. In het bijzonder verdient opmerking de voorzichtigheid waarmede Place zijne besluiten trekt; hij begrijpt te zeer den invloed dien de gebezigde waarnemingsmethode kan hebben, om de uitkomsten als voor goed vastgesteld te durven beschouwen. Inderdaad zijn vele jaren later, toen de technische hulpmiddelen bij het physiologisch onderzoek waren verbeterd, voor de gezochte snelheid waarden, bijna dubbel zoo groot als de door hem verkregene, gevonden.

Nadat Place reeds te Leiden gelegenheid had gevonden, zich als een voortreffelijk docent te doen kennen, werd hij in 1871 tot hoogleeraar in de physiologie te Amsterdam be-

roepen. Hij bekleedde dit ambt 37 jaren, totdat zijne verzwakte gezondheid hem noodzaakte, nog vóór den wettelijk gestelden tijd af te treden.

In die jaren heeft hij weinig gepubliceerd, maar groot is de invloed geweest, dien hij met zijne uitgebreide kennis, zijn ernstig karakter en zijne vriendelijke hulpvaardigheid op zijne leerlingen heeft gehad. De vakgenooten hechtten groote waarde aan zijn helder oordeel en zijne wèloverwogen uitspraken over wetenschappelijke vragen. Hoe hij met ruimen blik geheel zijn studievak en wat daarmede samenhangt overzag, blijkt uit de beide redevoeringen die hij in het openbaar heeft gehouden en die beide aan beschouwingen over de descendentieleer waren gewijd.

Laat ik uit de tweede, zijne in 1887 uitgesproken rectorale rede, eenige regels aanhalen. „Hoe men ook over den oorsprong van den mensch denken moge", zoo lezen wij daar, „steeds zal men zich daarbij moeten laten leiden door de onwêersprekelijke waarheid, dat hij, van gelijk maaksel als de andere schepselen, de voornaamste levenseigenschappen met hen deelt. Gelukkig is ons daardoor de noodzaak nog niet opgelegd, hem in alle opzichten met hen gelijk te stellen. De kloof, die hem zelfs van de hoogst ontwikkelde dieren scheidt, is onoverkomelijk. De psychische functiën hebben bij hem eene beteekenis verkregen, die door niets buiten hem wordt geëvenaard."

„Kan men hier wel aan eene geleidelijke ontwikkeling denken? Mij komt de voorstelling juister voor, dat hier eene gelukkige wijziging op grond der variabiliteit wellicht bij enkele individuen ontstaan, den doorslag gegeven heeft".

In stilte en eenvoud heeft deze scherpzinnige denker geleefd en gewerkt. De herinnering aan den bescheiden, degelijken geleerde, dien wij allen hoogachtten en die ook in onzen kring veler genegenheid had gewonnen, zal in de Akademie lang voortleven.

De Heer H. G. van de Sande Bakhuijzen brengt, mede uit naam van de Heeren H. Haga en P. Zeeman, rapport uit over het in hunne handen gestelde schrijven van den Minister van Binnenlandsche Zaken met verzoek om advies over de wenschelijkheid der toetreding van Nederland tot de in 1875 gesloten internationale meterconventie.

De conclusie van het rapport luidt de Regeering te adviseeren: „dat Nederland, zonder deel te nemen aan de Meterconventie, door een jaarlijksche geldelijke bijdrage het nut erkenne van hetgeen door het permanent internationaal bureau is gedaan en nog verder kan gedaan worden.

Mocht het echter blijken dat het verleenen van zulk een bijdrage niet mogelijk is zonder deelneming aan de conventie, dan zouden zich, volgens het gevoelen der Afdeeling, geen wetenschappelijke overwegingen tegen de toetreding van Nederland tot de „Convention du Mètre" verzetten, ja zelfs een voordeel voor de vergelijking van instrumenten uit Nederland daarvan het gevolg zijn".

De Heer Van der Waals meent dat het beter zou zijn, wanneer geen wetenschappelijke overwegingen zich verzetten tegen de toetreding van Nederland en daaraan zelfs voordeelen verbonden zijn, de Regeering te adviseeren tot toetreding tot de Conventie. Na eenige discussie wordt aldus besloten.

In verband daarmede wordt de commissie aangevuld met de Heeren J. D. van der Waals en H. Kamerlingh Onnes ten einde, met behoud der hoofdzaken van het uitgebrachte rapport, een ander rapport samen te stellen, voor zoover wijzigingen door de veranderde conclusie zullen worden geëischt.

(Dit rapport zal als Bijlage tot het Verslag dezer Vergadering in den loop der volgende week verschijnen).

Physiologie. — De Heer Pekelharing doet een mededeeling: *„Over de afscheiding van kreatinine bij den mensch, onder den invloed van spiertonus"*, naar proeven van den Heer J. Harkink.

Voor eenigen tijd heb ik in deze vergadering verslag gedaan van een, met den heer Van Hoogenhuyze verricht onderzoek, waarbij was gebleken dat het gehalte der willekeurige spieren bij gewervelde dieren aan kreatine bij den tonus, maar niet bij de contractie, toeneemt. [1]) Men moet dus verwachten, dat er bij verhooging van den spiertonus door de spieren meer kreatine aan het bloed wordt afgestaan dan anders. Nu heeft een later, eveneens met den Heer Van

[1]) Verslag van de vergadering van 24 Dec. 1909.

Hoogenhuyze ingesteld onderzoek aangetoond dat kreatine, wanneer zij allengs in de bloedsbaan wordt gebracht, voor een gedeelte als kreatinine door de nieren uit het lichaam wordt verwijderd [1]). Derhalve moet men ook verwachten dat verhooging van den spiertonus tot vermeerdering van de afscheiding van kreatinine zal leiden.

Uit de reeksen van waarnemingen van Van Hoogenhuyze en Verploegh is dan ook gebleken dat des nachts, wanneer de spieren, gedurende den slaap, over het geheel verslapt zijn, minder kreatinine werd afgescheiden per uur, dan over dag, als de spieren in nu eens meer, dan minder krachtigen tonus verkeeren. [2]) Ook bij oude menen bij zieken die aan uitgebreide spierverlamming leden, werd een geringere afscheiding van kreatinine gevonden dan bij normale, krachtige menschen.

Hierdoor wordt echter geen stellig bewijs geleverd, dat deze wisselingen in de afscheiding van kreatinine noodzakelijk het gevolg van de veranderingen in den tonus der spieren moeten worden geacht. Men heeft toch grond om aan te nemen, dat kreatine, al nemen de spieren het grootste aandeel in de vorming dezer stof, ook in allerlei andere organen ontstaat. Bij den slaap, zoowel als bij door ouderdom of andere oorzaken verzwakte personen is de stofwisseling, niet alleen in de spieren, maar ook elders op een laag peil gesteld. Het zou kunnen zijn dat onder die omstandigheden de verminderde afscheiding van kreatinine niet geheel, misschien zelfs niet in de eerste plaats, aan de spieren, maar aan de verzwakte werking van andere organen zou moeten worden toegeschreven.

Het scheen mij daarom wenschelijk te onderzoeken of, indien de spiertonus opzettelijk wordt verhoogd, terwijl andere oorzaken van wijziging der stofwisseling zooveel mogelijk worden uitgesloten, een vermeerdering van de afscheiding van kreatinine valt waar te nemen.

Zulk een onderzoek moet, uit den aard der zaak, bij vertebraten plaats vinden, aangezien bij ongewervelde dieren kreatine niet wordt gevonden. Nu is het intusschen niet wel mogelijk bij dieren een lang aanhoudenden tonus van een aantal spieren tegelijk teweeg te brengen, zonder daarmede tevens andere, onberekenbare, veranderingen in de stofwisseling te veroorzaken. Bij den mensch echter is dat zeer goed uitvoerbaar. Ik heb daarom den Heer Harkink, die belang toonde te stellen in het vraagstuk en zich door nauwkeurig en zorgvuldig werken in het laboratorium had onderscheiden, voorgesteld een reeks

[1]) Onderzoekingen Physiol. Laborat. Utrecht, 5de R. XI. p. 236.

[2]) Ned. Tijdschr. v. Geneesk. 1908, III, p. 1689.

van proeven op zich zelven te nemen, aan welk voorstel hij met de meeste toewijding gevolg heeft gegeven.

Het plan van het onderzoek was zeer eenvoudig. Bij een volstrekt regelmatige levenswijze, waarbij het grootste deel van den dag met, weinig spierarbeid vereischend, werk in het laboratorium werd doorgebracht, werd dagelijks dezelfde hoeveelheid voedsel gebruikt, dat vrij was van kreatine en van kreatinine. Nu werden op sommige dagen de spieren van romp en extremiteiten, door het aannemen van de zg. „militaire houding" gedurende telkens vier uren, zooveel mogelijk krachtig gespannen. Dan moest onderzocht worden of deze versterking van den spiertonus tot een vermeerderde afscheiding van kreatinine leidde.

De proef begon op 20 Juni en eindigde op 20 Juli.

Dagelijks werd als voedsel gebruikt:

's ochtends $8^1/_2$	uur,	200 gr. tarwebrood, 20 gr. boter, 50 gr. kaas, 400 CC. melk.
's middags $12^1/_2$	„	350 gr. aardappelen, 50 gr. rijst, 20 gr. boter, 100 gr. suiker, 300 CC. melk, 300 CC. water.
's avonds 7	„	150 gr. tarwebrood, 50 gr. kaas, 20 gr boter, 300 CC. melk.

Verder werd gedurende den geheelen dag niets gegeten of gedronken.

De urine werd van 20 Juni tot 5 Juli in 3 porties verzameld, van 8 tot 3 uur, van 3 tot 10 uur en van 10 tot 8 uur. Van 6 tot 19 Juli werd de ochtendportie gesplitst, in een van 8 tot 12 en een van 12 tot 3 uur. Van elke portie werd het gehalte aan kreatinine op de bekende wijze, met den colorimeter van Van Hoogenhuyze en Verploegh, bepaald, eerst in de onveranderde urine, daarna, om na te gaan of er ook kreatine aanwezig was, nadat de urine met 2 Vol. n. HCl een half uur op 115° C. was verhit. Het totale gehalte aan stikstof werd bepaald volgens Kjeldahl.

6 malen, op 30 Juni, op 3 Juli, op 6 Juli, op 9 Juli, op 15 Juli en op 18 Juli, werden, telkens 's ochtends van 8 tot 12 uur, de spieren zooveel mogelijk in spanning gehouden. Ter vergelijking met den invloed van spierarbeid werd op 12 Juli van 8 tot 12 uur, een wandeling van 20 KM. gemaakt.

Het lichaamsgewicht bedroeg op 20 Juni 72.5, 29 Juni 73, 10 Juli 71.7 en 20 Juli 72 KG.

Uit het onderzoek der urine bleek dat op de dagen van den tonus inderdaad meer kreatinine dan anders werd afgescheiden. Verrichting

van mechanischen arbeid — 4 uren wandelen, tegenover 4 uren, wel zooveel mogelijk, maar toch niet aanhoudend volgehouden tonus — had daarentegen, in overeenstemming met de waarnemingen van VAN HOOGENHUYZE en VERPLOEGH, geen merkbaren invloed op de per dag afgescheiden hoeveelheid kreatinine. Ook op den dag na den tonus was het kreatinine-cijfer telkens vrij hoog, hetgeen niet te verwonderen is, daar toch, zooals uit proeven op dieren is gebleken, de in de bloedsbaan gekomen kreatine niet terstond, voorzoover zij niet wordt ontleed, geheel als kreatinine wordt verwijderd.

De afscheiding bedroeg gemiddeld per dag:

normaal (18 dagen)	1.493	(max. 1.527,	min. 1.361)	mgr.
tonus (6 dagen)	1.614	(,, 1.640	,, 1.573)	,,
volgende dag (6 dagen)	1.525	(,, 1.545	,, 1.454)	,,
wandeling (1 dag)	1.534 mgr.			

Het minimum van de normale dagen betreft den eersten dag van de geheele proefreeks. Overigens kwam het niet beneden 1.444 mgr. Kreatine werd nooit in de urine aangetroffen.

Op de tonusdagen begon de vermeerdering van de afscheiding reeds spoedig. Dat bleek vooral duidelijk toen, van 6 Juli af, de urine van 8—12 en van 12—3 uur afzonderlijk werd onderzocht. Gedurende den tonus werd op die dagen (van 8—12 uur) bijzonder weinig kreatinine afgescheiden, terwijl de hoeveelheid in de periode van 12—3 uur belangrijk toenam. Zij bedroeg op die dagen gemiddeld per uur:

6 Juli, 8—12 (gedurende den tonus)	51.7,	van 12—3 uur	82	mgr.
9 ,, ,, ,, ,, ,,	48	,, ,, ,,	85	,,
15 ,, ,, ,, ,, ,,	52.5	,, ,, ,,	95.5	,,
18 ,, ,, ,, ,, ,,	55	,, ,, ,,	78	,,

terwijl op de andere dagen van 6—19 Juli, van 8—12 uur 60.6, van 12—3 uur 75.6 mgr. gemiddeld per uur werd afgescheiden.

Op den dag van de wandeling werd in de eerste periode, gedurende den arbeid, van 8—12 uur, meer urine (235 CC.) afgescheiden dan gewoonlijk en daarmede meer kreatinine (74.3 mgr. per uur), maar verder op dien dag bleef, zooals uit het boven vermelde cijfer van de totale afscheiding blijkt, de kreatinine binnen de gewone grenzen.

Evenals in de proefreeksen van VAN HOOGENHUYZE en VERPLOEGH werd ook nu de gemiddelde afscheiding van kreatinine per uur gedurende den nacht minder gevonden dan over dag. Ook in de eerste periode van den dag, van 8—12 uur, was zij gewoonlijk nog laag. Voor de geheele reeks, van 20 Juni tot 20 Juli, bedroeg zij, de tonusdagen niet medegerekend:

van	8—3	uur	gemiddeld	65.6	mgr. per uur
„	3—10	„	„	67.6	„ „ „
„	10—8	„	„	57.7	„ „ „

Ongetwijfeld is een niet onbelangrijk deel der bij den spiertonus gevormde en in de bloedsbaan gekomen kreatine niet in kreatinine veranderd en als zoodanig afgescheiden, maar verder ontleed. Dit blijkt echter niet uit de totale hoeveelheid der afgescheiden stikstof, waarvan het bedrag, ondanks de gelijkmatige voeding en de regelmatige levenswijze, schommelingen ondergaat die van talrijke, onberekenbare, omstandigheden afhankelijk zijn. Ten opzichte van de stikstofhoudende bestanddeelen der urine van andere herkomst nemen de ontledingsproducten der kreatine slechts een ondergeschikte plaats in. In deze proefreeks werd ongeveer 1.5 gr. kreatinine daags afgescheiden, hetgeen aan ruim 0.5 gr. stikstof beantwoordt, een klein deel dus van de geheele hoeveelheid, ongeveer 13 gr., die dagelijks in de urine werd gevonden. De vermeerderde vorming van kreatine bij den tonus kan dus zeker, tegenover de stikstof die van het eiwit afkomstig is dat in het spijsverteringskanaal is verteerd en daarna gedesamideerd, geen overwegenden invloed hebben, ook al moet men aannemen dat de door de nieren afgescheiden kreatinine slechts een deel van deze kreatine vertegenwoordigt. Toch verdient het opmerking, dat, wanneer de gemiddelde afscheiding van stikstof en van kreatinine per uur wordt nagegaan, op de tonusdagen de verhouding van de hoeveelheid stikstof tot die der kreatinine het grootst blijkt te zijn in den namiddag, in de periode van 3—10 uur, nadat de afscheiding van kreatinine in de daaraan voorafgaande periode, van 12—3 uur, haar maximum heeft bereikt.

De hier medegedeelde waarnemingen bevestigen dus het uit het gehalte der spieren van vertebraten aan kreatine getrokken besluit, dat bij den spiertonus het chemisme van geheel anderen aard is als bij de spiercontractie. In het eerste geval ontstaat een stikstofhoudend stofwisselingsproduct, kreatine, terwijl in het tweede stikstofvrije stoffen worden verbruikt.

Bij het verrichten van mechanischen arbeid speelt de tonus een te grootere rol, naarmate de bewegingen zorgvuldiger worden beheerscht. De onderstelling schijnt daarom niet onaannemelijk, dat zware spierarbeid een merkbare vermeerdering van de afscheiding van stikstof zal veroorzaken, indien niet alleen krachtige contracties worden opgewekt, maar ook de bewegingen, zooals dit bij athletische verrichtingen veelal plaats vindt, door tonische samentrekking der antagonisten, met groote nauwkeurigheid worden bepaald.

Physiologie. — De Heer HAMBURGER doet mede namens den Heer J. DE HAAN, een mededeeling: *„Over den invloed van in vet oplosbare stoffen op de bewegelijkheid van Phagocyten en andere cellen.*

De onderzoekingen, die in dit opstel zullen beschreven worden, vormen een voortzetting van die, welke in het Zittingsverslag van 25 Maart 1911 zijn verschenen. [1])

Het zij ons vergund hier in herinnering te brengen, dat het uitgangspunt daarvan vormde een onderzoek naar de gunstige werking van Jodoform bij de behandeling van wonden en dat wij tot het resultaat kwamen, dat deze stof de eigenschap bezit om reeds in zeer geringe hoeveelheid (een verdunning van 1 op 5000000) de amoeboïde beweging van witte bloedlichaampjes te versnellen en daarmede ook hun phagocytair vermogen te bevorderen. Om deze eigenschap van Jodoform te verklaren, plaatsten wij ons op het standpunt, dat de uitwendige begrenzing der phagocyten uit een vetachtige (lipoïde) substantie bestaat. Wanneer nu Jodoform daarin oplost, wordt deze vettige substantie verweekt en de amoeboïde beweging der cellen wordt vergemakkelijkt. Was die opvatting juist, dan moesten ook andere stoffen, die in vet oplosbaar zijn, zooals Chloroform, Chloral, Benzol, Kamfer, Terpentijn eveneens de bewegelijkheid van genoemde cellen en daarmede hun phagocytair vermogen vergrooten. Dit bleek inderdaad zonder uitzondering het geval te zijn.

Ten einde nu genoemde opvatting nog nader aan de waarneming te toetsen, hebben wij de onderzoekingen in drie richtingen voortgezet.

Vooreerst werd nog van andere stoffen, die in vet oplosbaar zijn, n.l. van Alcohol, Boterzuur, Propionzuur en ook van Perubalsem de invloed op het phagocytair vermogen nagegaan.

In de tweede plaats werd bestudeerd in hoever de hoeveelheid van de genoemde stoffen, noodig om een juist merkbare verhooging der Phagocytose teweeg te brengen, beheerscht wordt door, en gelijken tred houdt met de mate van oplosbaarheid dier stoffen in vet.

En eindelijk in de derde plaats onderzochten wij of ook andere cellen, met name plantencellen, door de vetoplossende stoffen in hun bewegelijkheid geïnfluenceerd werden.

---

[1]) HAMBURGER, DE HAAN en BUBANOVIC: Over den invloed van Jodoform, Chloroform en andere in vet oplosbare stoffen op de Phagocytose.

I. Invloed van alkohol, boterzuur. propionzuur en perubalsem op de phagocytose.

De methode van onderzoek hier gevolgd, was weer volkomen gelijk aan die, welke wij vroeger hadden aangewend. Onderzocht werd n.l. het procentgehalte van de leukocyten, welke kooldeeltjes hadden opgenomen uit een suspensie, die niet en wel met geringe hoeveelheden der te onderzoeken stof was bedeeld.

Eerst moesten ook hier weer oriënteerende proeven gedaan worden om te onderzoeken, hoeveel der stof ongeveer zou moeten toegevoegd worden.

Tabel I geeft hierop een antwoord voor den alcohol.

a. *Invloed van Alcohol op de phagocytose.*

TABEL I.

De leukocytensuspensie is gedurende een uur bij kamertemperatuur met de te onderzoeken vloeistoffen in aanraking geweest. Daarna zijn de leukocyten gedurende 25 minuten in de gelegenheid geweest om koolpartikeltjes op te nemen.

Vloeistoffen.	Procentgehalte der leukocyten, welke kool hebben opgenomen.
NaCl 0.9%	$\frac{404}{834}$[1] $\times 100 = 48.4\%$
1 Alcohol op 10 ccm. NaCl oplossing	$\frac{0}{322} \times 100 = 0\ \%$
1 Alcohol op 100 ccm. NaCl oplossing	$\frac{168}{543} \times 100 = 30.9\%$

Men ziet dus, dat Alcohol bij 100 voudige verdunning nog nadeelig op de phagocytose werkt. Het was dus gewenscht ook zwakkere alcoholische oplossingen te beproeven.

De volgende tabel (p. 185) brengt de uitkomst van dit experiment.

Men ziet dus, dat Alcohol in een verdunning van 1 op 500 de phagocytose brengt van 32,9 op 41,5, een vermeerdering dus van 27 %. De bevordering der phagocytose blijft nog aanhouden bij een verdunning van 1 op 20000, doch dan is zij reeds gering geworden.

Om niet te uitvoerig te worden, zullen wij de vermelding van

[1]) Met dit quotient is bedoeld, dat 834 leukocyten werden onderzocht en dat daarvan 404 kool hadden opgenomen.

Invloed van Alcohol op de phagocytose.

TABEL II.

Vloeistoffen.	Procentgehalte der leukocyten, die kool hebben opgenomen.
NaCl 0.9%	$\frac{389}{1179} \times 100 = 32.9\%$
1 cc Alcohol op 500 cc NaCl opl.	$\frac{454}{1092} \times 100 = 41.5\%$
1 » » » 1000 » » »	$\frac{447}{1091} \times 100 = 40.9\%$
1 » » » 5000 » » »	$\frac{463}{1113} \times 100 = 41.5\%$
1 » » » 20000 » » »	$\frac{434}{1263} \times 100 = 34.3\%$

andere proeven achterwege laten. Vermelden wij slechts, dat zij hetzelfde resultaat opleverden.

b. *Invloed van boterzuur en propionzuur op de phagocytose.*

Invloed van boterzuur op de phagocytose.

TABEL III.

Vloeistoffen.	Procentgehalte der leukocyten, die kool hebben opgenomen.
NaCl 0.9%	$\frac{446}{1173} \times 100 = 38.1\%$
1 cc boterzuur op 100.000 cc NaCl opl.	$\frac{43}{603} \times 100 = 7.1\%$
1 » » » 500.000 » » »	$\frac{630}{1341} \times 100 = 46.9\%$
1 » » » 1000.000 » » »	$\frac{457}{1239} \times 100 = 36.8\%$
1 » » » 5000.000 » » »	$\frac{287}{759} \times 100 = 37.8\%$

Men ziet, dat in een verdunning van 1 op 100000 het boterzuur een zeer nadeeligen invloed op de phagocytose uitoefent; in een verdunning van 1 op 500000 echter klimt het phagocytair vermogen van 38,1 op 46,9, om bij een verdunning van 1 op 1000000 weer tot den norm terug te keeren.

Gelijkluidende resultaten heeft het propionzuur opgeleverd, gelijk de volgende tabel leert.

Invloed van Propionzuur op de Phagocytose.

TABEL IV.

Vloeistoffen.	Procentgehalte der leukocyten, die kool hebben opgenomen.
NaCl 0.9%	$\frac{201}{432} \times 133 = 46.5\%$
1 propionzuur op 1000 NaCl opl.	$\frac{0}{256} \times 100 = 0$
1 » » 20000 » »	$\frac{0}{316} \times 100 = 0$
1 » » 100000 » »	$\frac{3}{256} \times 100 = 1\%$
1 » » 500000 » »	$\frac{102}{375} \times 100 = 27.2\%$

Gelijk de voorgaande tabel leert, bedraagt de phagocytose in NaCl 0.9 % 46,5 %. Reeds bij toevoeging van propionzuur van 1 op 100000 wordt zij bijna geheel en bij een verdunning van 1 op 500000 nog aanzienlijk belemmerd. Daarom werden ook nog experimenten verricht met geringere hoeveelheden propionzuur. De volgende tabel geeft hiervan de uitkomsten.

Invloed van Propionzuur op de Phagocytose.

TABEL V.

Vloeistoffen.	Procentgehalte der leukocyten, die kool hebben opgenomen.
NaCl 0.9%	$\frac{356}{933} \times 100 = 38.1\%$
1 propionzuur op 500.000 NaCl opl.	$\frac{314}{992} \times 100 = 31.6\%$
1 » » 1000.000 » »	$\frac{425}{902} \times 100 = 47.1\%$
1 » » 5000.000 » »	$\frac{456}{673} \times 100 = 52.8\%$
1 » » 10.000.000 » »	$\frac{389}{934} \times 100 = 41.6\%$

Ook hier blijkt, dat een oplossing van propionzuur 1 op 500000 de phagocytose nog benadeelt. Door een oplossing van 1 op 1000000 stijgt zij van 38,1 op 47,1, om bij een oplossing van 1 op 5000000 zelfs tot 52,8 % toe te nemen, een toeneming dus van

$$\frac{52{,}8 - 38{,}1}{38{,}1} \cdot 100 = 38{,}5\ \%.$$

Het blijkt derhalve, dat vetzuren in zeer geringe verdunning reeds schadelijk werken, in nog grootere verdunning echter de phagocytose bevorderen.

Vergelijkt men de werking van vetzuren met die van gewone minerale zuren, zooals HCl, H_2SO_4, op de phagocytose, *dan treft het, hoe vergiftig de vetzuren zijn.* Immers, gelijk wij vroeger zagen [1]), werkt toevoeging van verdund zwavelzuur eerst een weinig schadelijk op de phagocytose in een verdunning 1 op 7000, terwijl het propionzuur een zelfs nog grootere schadelijke werking uitoefent reeds bij een verdunning van 1 op 500000. Voor een deel zal de oorzaak voor dit verschil wel gezocht moeten worden in het gemakkelijker doordringen der vetzuren, dank zij haar oplosbaarheid in de lipoïde oppervlakte. Onwillekeurig denkt men hier aan de in de pathologie welbekende *zuurvergiftiging.*

c. *Invloed van Perubalsem op de Phagocytose.*

Overwegende, dat ook in Perubalsem een organisch zuur voorkomt, n.l. kaneelzuur, stelden wij ons de vraag, of wellicht de Perubalsem niet eveneens de phagocytose zou bevorderen.

De proeven hebben de onderstelling volkomen bevestigd.

Zoo werd dan het volgende experiment verricht: een groote druppel Perubalsem werd geschud met 50 cc. eener NaCl-oplossing van 0,9 % ; daarna werd gefiltreerd. Het filtraat riekte aangenaam aromatisch. Verder werden van dat filtraat verschillende verdunningen met 0,9 % NaCl-oplossing gemaakt, n.l. verdunningen 1 op 4, 1 op 10 en 1 op 50 NaCl-oplossing. Wij laten hier een der proevenreeksen volgen. (zie tabel p. 188).

De tabel leert, dat terwijl in NaCl 0,9 % het aantal witte bloedlichaampjes, dat kool heeft opgenomen, bedraagt 44,4 %, deze waarde onder den invloed van het onverdunde extract is geworden 63,2 % Een aanzienlijke vermeerdering dus van de phagocytose Deze vermeerdering is nog zeer duidelijk zichtbaar bij een tienvoudige ver-

[1]) Hamburger en Hekma. Over Phagocytose. Zittingsverslag van 29 Juni 1907.

Invloed van Perubalsem op de Phagocytose.

TABEL VI.

Vloeistoffen.	Procentgehalte der leukocyten die kool hebben opgenomen.
1. NaCl opl. 0.9%	$\frac{470}{1057} \times 100 = 44.4\%$
2. Extract van Perubalsem in NaCl opl.	$\frac{565}{893} \times 100 = 63.2\%$
3. 1 vol. extract (2) en 3 vol. NaCl opl.	$\frac{622}{1062} \times 100 = 58.5\%$
4. 1 vol. extract (2) en 49 vol. NaCl opl.	$\frac{521}{1089} \times 100 = 47.8\%$

dunning; bij de 50 voudige verdunning echter is zij nog slechts in geringe mate te constateeren.

Het lijdt wel geen twijfel, of de merkwaardig gunstige, doch tot dusverre onverklaard gebleven werking van Perubalsem bij de behandeling van geïnfecteerde wonden, moet althans voor een deel aan vermeerdering van phagocytose zijn toe te schrijven [1]. Zonder twijfel zal ook de chemotaxis bevorderd worden. Immers, ook deze berust op een vermeerdering van de bewegelijkheid der phagocyten. Trouwens wij hebben vroeger bij de studie van den invloed van de werking van het Calcium gezien, dat bevordering van phagocytose en bevordering van chemotaxis hand aan hand gaan. Maar de gunstige werking van de Perubalsem zal zich wel niet beperken tot de phagocyten alleen. Zij zal zich ook wel doen gelden op het granulatieweefsel, in 't algemeen op de activiteit van de cellen, die bij het genezingsproces een rol spelen.

II. Phagocytose en deelingscoëfficient

Ten einde onze opvatting omtrent de oorzaak van de grootere bewegelijkheid der cellen door vetoplossende stoffen nader aan de waarneming te toetsen, hebben wij ons afgevraagd, of er wellicht een verband bestaat tusschen de hoeveelheid der vetoplossende stoffen, die men aan de waterige suspensie moet toevoegen en de oplosbaarheid dier stoffen in de vetachtige begrenzing der cellen. Voegt

[1] Nadere mededeelingen hieromtrent zullen gepubliceerd worden in den Feestbundel voor Prof. Hector Treub.

men b.v. een oplossing van Jodoform in NaCl solutie, bij leukocyten, dan zal het Jodoform zich spoedig gaan verdeelen tusschen het lipoïd der leukocyten en de NaCl-oplossing. Gelijk bekend, bestempelt men die verhouding tusschen de concentratie van het Jodoform in het vet en in de NaCl-oplossing (water) met den naam deelingscoëfficient. Het ligt voor de hand, dat hoe grooter de oplosbaarheid in vet en hoe geringer de oplosbaarheid in water, des te meer Jodoform in de cellen zal overgaan. In het algemeen mag men dus verwachten, dat voor een stof, die minder goed oplosbaar is in vet, doch meer in water, een grooter quantum aan de waterige oplossing zal moeten toegevoegd worden, indien men de celbegrenzing toch met een voldoende hoeveelheid van die stof wil bedeelen.

Het is nu de vraag: Wordt dit hier door het experiment bevestigd? M. a. w. heeft men, om een voorbeeld te noemen, een zwakkere oplossing van Jodoform dan van Alcohol noodig om een versnelling van de phagocytose teweeg te brengen? Wij weten toch, dat Alcohol in vet veel minder gemakkelijk oplost dan Jodoform. Inderdaad is dit het geval. Zoo bleek, dat een oplossing van 1 Jodoform op 5000000 water versnelling der phagocytose teweegbrengt, terwijl de hoeveelheid Alcohol daarvoor zeker niet minder mag bedragen dan 1 op 20000.

Kamfer lost in vet of olie gemakkelijk op, in water vrij moeilijk. De vettige oppervlakte der phagocyten zal dus reeds uit een zeer verdunde waterige kamferoplossing de noodige hoeveelheid kamfer kunnen trekken. Inderdaad blijkt dan ook, dat een waterige kamferoplossing in een verdunning van 1 op 1000000 de phagocytose nog krachtig bevordert.

Chloralhydraat lost goed in vet op, maar ook zeer goed in water En wat blijkt nu? Dat een veel sterkere oplossing van Chloral in NaCl-oplossing noodig is dan van Kamfer. En zoo zouden wij kunnen voortgaan. Hoe grooter de deelingscoëfficient van de stof is tusschen olie en water, des te geringer kan de concentratie der waterige oplossing zijn.

Het spreekt vanzelf, dat een mathematische evenredigheid hier niet kan verwacht worden. Vooreerst is het de groote vraag of dezelfde moleculaire hoeveelheid van verschillende vetoplossende stoffen een gelijke verweeking van de vettige begrenzing teweegbrengt. En in de tweede plaats doet zich nog een andere factor gelden n.l. de schadelijkheid van de binnengedrongen stof op de beweging van het protoplasma, welke werking bij verschillende stoffen toch ook wel niet gelijk zal zijn. Verder ook is de begrenzing der cellen wel een vet*achtige* stof, maar geen vet. *Dit neemt niet weg, dat er een dui-*

delijk verband blijkt te bestaan tusschen de relatieve oplosbaarheid (deelingscoëfficient) van de stoffen in olie en water aan den eenen kant en de concentratie noodig om een juist waarneembare versterking der phagocytose teweeg te brengen, aan den anderen kant. Wij komen elders uitvoeriger daarop terug. Vestigen wij liever nog de aandacht op een ander merkwaardig verschijnsel, dat hier in hetzelfde verband vermelding verdient.

Wanneer men de zwakste concentraties zoekt van de vetoplossende stoffen, die verlamming der phagocyten teweegbrengen, dan blijkt het, dat deze concentraties overeenstemmen met die, welke volgens H. Meijer *en volgens* Overton *noodig zijn om narcose teweeg te brengen, dus om gangliëncellen te verlammen.* En zooals deze onderzoekers hebben geconstateerd, gaat de concentratie der vloeistoffen noodig om narcose te veroorzaken parallel met de deelingscoëfficienten tusschen water en olie.

Wij willen een paar voorbeelden noemen.

	Verlamming van Phagocytose.	Narcose. (gangliëncellen.)
Chloroform	$^1/_{6000}$	$^1/_{6000}$
Chloral	$^1/_{250}$—$^1/_{1000}$	$^1/_{800}$—$^1/_{1200}$
Alcohol	$^1/_{10}$—$^1/_{100}$	$^1/_{80}$

III. Invloed van Chloroform op de ontkieming van tarwekorrels.

Reeds in ons vorig opstel hebben wij de aandacht er op gevestigd, dat de bij phagocyten gevonden verschijnselen geheel in overeenstemming zijn met verschillende feiten, bij andere cellen waargenomen. Zoo merkten wij op, dat, evenals phagocyten door toevoeging van een geringe hoeveelheid van een narcoticum een grooter phagocytair vermogen vertoonen, om bij toevoeging van een ruimere hoeveelheid verlamd te worden, het excitatie-stadium bij de narcose wel zal moeten teruggebracht worden tot de vergrooting van activiteit der gangliëncellen.

Eieren van zeesterren en zeeëgels zijn, zooals Loeb vond, door toevoeging van geringe hoeveelheden van vetoplossende stoffen tot parthenogenetische ontwikkeling te brengen. Ook dit is in overeenstemming met onze opvatting omtrent het bij de phagocyten waargenomene. Zooals wij toch in het licht stelden, laat zich die ontwikkeling verklaren door verweeking van de eimembraan, waarvan dan een snellere celdeeling het gevolg zal zijn. Bedenkt men nu

nog, dat ook trilhaarepithelium door sporen alcohol en aether opgewekt wordt, dan krijgt men den indruk, dat de invloed van vetoplossende stoffen op de bewegelijkheid van cellen een verschijnsel is, dat in de natuur zeer verbreid voorkomt. Uit dit oogpunt nu hebben wij onderzocht, of die invloed ook bij plantencellen zou zijn waar te nemen.

Tot dit doel viel de keuze op de ontkieming van zaden, een proces, waarbij een sterke deeling en groei van cellen optreedt. Als zaad namen we tarwekorrels, en als vetoplossende stof chloroform.

Een aantal uitgezochte tarwekorrels (zaaizaad) werden nu eenigen tijd geweekt in waterige oplossingen, die geringe hoeveelheden Chloroform bevatten. Een andere hoeveelheid tarwekorrels vertoefde gedurende denzelfden tijd in zuiver water. Vervolgens werd aan de gezwollen zaden de gelegenheid gegeven om te ontkiemen. Hiertoe werden zij gelegd op een horizontaal doek van een soort gaas, dat men gebruikt voor stoffilters en dat gespannen was over een vierkante aluminiumlijst. Dit raam werd geplaatst in een vierkanten glazen bak, en wel aan de oppervlakte van het gedistilleerde water, dat zich daarin bevond. De korrels lagen dus als het ware aan de oppervlakte van het water. Zij werden er even door bevochtigd en lagen toch genoeg aan de oppervlakte om ruimschoots lucht te kunnen erlangen, noodig voor de ontkieming. Geregeld, na bepaalde tijdintervallen werd nu waargenomen, hoeveel van de uitgezette tarwekorrels een duidelijk begin van ontkieming vertoonden.

Het zaad werd gerekend ontkiemd te zijn, zoodra de witte kiem, door de gebersten zaadhuid heen zichtbaar werd.

Wij gaan hier op bijzonderheden, in acht genomen bij de proefnemingen, niet in, doch vatten in een tabel een der experimenten samen.

Invloed van chloroform op de ontkieming van tarwekorrels.

TABEL VII.

De zaden zijn 18 uur geweekt in 200 cc.	Van 200 zaden zijn ontkiemd na	
	15 uur	27 uur
Aqua distillata Proef A	56 = 28%	87 = 43.5%
» » » B	54 = 27%	83 = 41.5%
Chloroform 1 op 1000	42 = 21%	77 = 38.5%
1 » 10000	53 = 26,5%	84 = 42%

Uit deze tabel blijkt, dat Chloroform 1 op 1000 en 1 op 10.000 een nadeeligen invloed op de ontkiemingssnelheid hebben uitgeoefend; immers na 15 uur is het procentgehalte 21 en 26.5 in plaats van 27.5% (gemiddelde tusschen 28 en 27), terwijl na 27 uur de nadeelige invloed, in ieder geval van Chloroform 1 op 1000 zich nog doet gelden.

Daarom werd een proef verricht met zwakkere Chloroformoplossingen.

Invloed van Chloroform op de ontkieming van tarwekorrels.

TABEL VIII.

De zaden zijn gedurende 18 uren geweekt in de volgende vloeistoffen.	Van de 242 zaden zijn ontkiemd na			
	16 uur	19 uur	23 uur	28 uur
Gedistill. water	51 = 20.8%	74 = 30 %	84 = 34.6%	100 = 41.2%
Gedist. water, daarna 1 uur in chlorof. 1/250	12 = 5 %	26 = 10.6%	44 = 18.1%	57 = 23.5%
Cloroform 1/10.000	58 = 23.9%	75 = 31 %	88 = 36.3%	101 = 41.7%
„ 1/100.000	72 = 29.7%	92 = 38 %	104 = 42.9%	111 = 45.8%

Men ziet, dat de Chloroform-oplossing 1 op 250 in ongunstigen zin op de ontkieming heeft gewerkt. Blijkbaar is het protoplasma tot op zekere hoogte geparalyseerd. In de zwakke Chloroform-oplossing 1 op 100,000 echter is de ontkieming bevorderd. Men ziet, dat in deze Chloroform-solutie na 16 uren 72 korrels zijn ontkiemd, terwijl gedurende denzelfden tijd, van de in water geweekte slechts 51 tot ontkieming zijn gekomen. Na 28 uren is de versnellende invloed der Chloroform-oplossing nog zichtbaar, maar lang niet zoo duidelijk als na 16 uur. Na 40 uren was, zooals andere proeven leerden, van den gunstigen invloed van Chloroform niets meer waar te nemen.

Wij zullen hier niet meer gelijkluidende proeven mededeelen. *Merken wij slechts op, dat dezelfde resultaten verkregen werden, door de korrels niet op water, doch in teelaarde te laten ontkiemen.*

Ook bij de plantencellen hebben wij hier dus te doen met een door Chloroform veroorzaakte versnelling van de beweeglijkheid der cellen. Immers, zonder bewegelijkheid van cellen kan men zich geen deeling en ontkieming denken.

Het laat zich voorzien, dat ook *andere* in vet oplossende stoffen hetzelfde verschijnsel bij plantencellen zullen teweegbrengen. Wij zijn in die richting reeds werkzaam. Het is echter nu reeds gebleken, dat men hierbij verschillende factoren in het oog moet houden. Vooreerst de snelheid, waarmede de vetoplossende stoffen in het

zaad binnentreden en ook weer uittreden. In de tweede plaats de schadelijke invloed, dien de vetoplossende stof op het protoplasma uitoefent. M. a. w, men heeft er voor te waken, dat er juist een voldoende hoeveelheid van de vetoplossende stof in de cel binnendringt, voldoende om de beweeglijkheid te vergrooten, maar niet groot genoeg om de levensfunctie van het protoplasma, althans ernstig, te benadeelen. Aan den anderen kant heeft men er voor te zorgen, dat de vetoplossende stof, die in de cel is binnengedrongen, niet te spoedig in het water overgaat en dus de cel niet weer geheel verlaten heeft, alvorens tijd gehad te hebben haar versnellende werking uit te oefenen.

Wij willen hieraan nog toevoegen, dat onze proeven een steun geven aan de meening van Czapek, dat de oppervlakkige laag van het protoplasma der plantencellen van lipoïden aard is [1]).

Samenvatting.

De in het vorig opstel uitgesproken opvatting, dat de versnelling der phagocytose door vetoplossende stoffen, moet worden toegeschreaan verweeking der vetachtige oppervlakte met het gevolg, dat daardoor de amoeboïde beweging vergemakkelijkt wordt, vindt nog steun in de volgende 3 argumenten:

I. Ook andere, vroeger niet onderzochte en willekeurig gekozen vetoplossende stoffen, n.l. Alcohol, Boterzuur, Propionzuur en ook Perubalsem, bleken de phagocytose te versnellen.

Alcohol bleek de phagocytose te bevorderen in een concentratie van 1 *op* 10000—20000; *Propionzuur in een concentratie van* 1 *op* 10.000000.

Bij vergelijking met den invloed van minerale zuren, zooals HCl en $H_2 SO_4$, wordt men getroffen door den nadeeligen invloed, dien reeds sporen van Propionzuur en Boterzuur uitoefenen op de phagocytose. Terwijl toch de schadelijke invloed van Propionzuur reeds bij 1 op 1000,000 begint, is die van $H_2 SO_4$ eerst bij 1 op 7000 merkbaar.

Dat *Perubalsem* de phagocytose zou doen stijgen, werd verwacht, aangezien het *kaneelzuur* bevat, ook immers een organisch zuur.

De merkwaardig gunstige en tot dusverre onverklaarde werking van Perubalsem bij geïnfecteerde wonden laat zich, althans ten deele, verklaren door vergrooting van de beweeglijkheid der phagocyten en van andere cellen, die bij het genezingsproces een rol spelen.

[1]) F. Czapek, Ueber die Oberflächenspannung und den Lepoïdgehalt der Plasmahaut in lebenden Pflanzenzellen. Ber. d. Deutschen Botan. Gesellsch. B. 28 Dez. 1910.

II. *Wanneer men de zwakste concentraties der vetoplossende stoffen zoekt, waarin de phagocyten een duidelijk waarneembare versnelling der phagocytose vertoonen, dan blijken deze parallel te gaan met de mate van oplosbaarheid dier stoffen in vet*; of anders gezegd, met de deelingscoëfficienten der stoffen tusschen water en olie.

Bovendien neemt men het merkwaardige verschijnsel waar, dat dezelfde concentratie van vetoplossende stoffen, noodig om *verlamming der phagocytose* teweeg te brengen, ook *narcose* van kikvorschlarven en van zoogdieren veroorzaakt. Gelijk bekend, worden de concentraties, noodig om narcose te veroorzaken, volgens onderzoekingen van H. MEIJER en OVERTON, eveneens door genoemde deelingscoëfficienten beheerscht.

III. Niet alleen dierlijke cellen (phagocyten, gangliëncellen, eieren van lage zeedieren, trilhaarepithelium) vertoonen een vergrooting van beweeglijkheid onder den invloed van geringe hoeveelheden vetoplossende stoffen, *ook plantencellen vertoonen het verschijnsel*. Onder den invloed van Chloroform 1 op 100000 neemt men een aanzienlijke versnelling in de ontkieming van tarwekorrels waar. Chloroform 1 op 1000 daarentegen werkt op de ontkieming nadeelig, blijkbaar omdat dan een tweede factor zich doet gelden, n.l. verlamming van het protoplasma.

Groningen, September 1911.

Scheikunde. De Heer VAN ROMBURGH doet eene mededeeling: „*Over de aetherische olie van Litsea odorifera Val.* (*Trawasolie*)". (Voorloopige mededeeling).

Eenige jaren geleden mocht ik van Dr. BOORSMA te Buitenzorg een fleschje met een aetherische olie ontvangen, die gewonnen was door trawas-bladeren, welke op de pasar te Buitenzorg als geneesmiddel verkocht worden, met water te distilleeren. De hoeveelheid olie was slechts toereikend voor een voorloopig onderzoek. Sinds kon ik, zelf op Java zijnde, de geheele bladopbrengst van eenige trawas-boomen koopen, terwijl Dr. DE JONG de groote welwillendheid had daaruit in het Agr. Chemisch Laboratorium te Buitenzorg de aetherische olie voor mij te bereiden. Inmiddels had Dr. VALETON de determinatie van den boom, die tot de familie der Laurineen behoort, ter hand genomen, en hem den naam gegeven van *Litsea odorifera* Val. Ik ben genoemden heeren voor hunne bemoeiingen in deze ten zeerste dankbaar.

De trawas-olie heeft eene lichtgele kleur, de reuk is niet aangenaam. Van de ruwe olie varieerde SG_{15} der verschillende bereidingen van 0,836—0,846, terwijl de draaiing in een buis van

2 dM. van —10′ tot —7° bedroeg. Onder gewonen druk ging de hoofdmassa bij 233° over, bij 10 mM. distilleerde het meeste tusschen 120° en 125°.

De olie geeft geen aldehydereacties. Schudt men de olie met eene oplossing van natriumbisulfiet, dan scheidt zich eene vaste verbinding af, die na afwasschen met aether en ontleding door zwavelzuur een vloeistof gaf, welke nog slechts een zwakke linksdraaiing vertoonde. Een waterige oplossing van kaliumpermanganaat wordt door de ruwe olie ontkleurd; voegt men zooveel van het oxydatiemiddel toe, totdat de violette kleur niet meer verdwijnt, en distilleert men vervolgens met stoom, dan gaat met den waterdamp een olieachtige vloeistof over, die met natriumbisulfiet nog een gekristalliseerde verbinding geeft.

Met semicarbazide en een weinig azijnzuur geeft de ruwe olie een gekristalliseerd semicarbazon; een deel verbindt zich echter niet met dit reagens, geeft echter met phenylisocyanaat een gekristalliseerd phenylurethaan.

Eene elementairanalyse van de bij 233° kokende fractie gaf resultaten, die er op wezen, dat zij een mengsel van verbindingen van de samenstelling $C_{11}H_{20}O$, $C_{11}H_{22}O$ en $C_{11}H_{24}O$ kon zijn.

Om de ketonen van de alkoholen te scheiden werd een grootere hoeveelheid der olie met semicarbazide en azijnzuur behandeld. Het gevormde semicarbazon smolt bij 114°. Door omkristalliseeren steeg het smeltpunt wel een weinig, kon echter niet hooger opgevoerd worden dan tot 116°. Door behandelen met verdund zwavelzuur werden uit het carbazon de ketonen weer vrij gemaakt. Er werd eene vloeistof verkregen, die optisch inactief bleek te zijn. Kaliumpermanganaat werkte er nog op in. Daarom werd zij daarmede zoolang behandeld totdat de kleur van het permanganaat niet meer verdween. Werd nu door de massa een stoomstraal gevoerd, dan distilleerde er met den waterdamp een kleurlooze olieachtige vloeistof over, (Smpt. 12°, SG_{17} 0.829 $Kpt._{760}$ 234°), die met semicarbazide behandeld, een bij 124° smeltende verbinding gaf.

De elementairanalyse voerde tot de formule $C_{11}H_{22}O$; de opgegeven eigenschappen komen geheel overeen met die van methyln.nonylketon (2-undekanon), het hoofdbestanddeel van de aetherische olie van *Ruta graveolens*. Uit de oxydatievloeistof kon een zuur worden afgescheiden, dat bij 49° smelt en volgens de analyse de samenstelling $C_{10}H_{18}O_3$ heeft. Dit bleek te zijn 2-ketodekaanzuur, $CH_3.CO.(CH_2)_7.COOH$, want bij oxydatie met chroomzuur en zwavelzuur gaf het kurkzuur, terwijl door behandeling met natriumhypobromiet azelaïnezuur en tetrabroomkoolstof gevormd werd:



$$CH_3.CO.(CH_2)_7.COOH \xrightarrow{CrO_3} COOH.(CH_2)_6.COOH$$ kurkzuur



$$CH_3.CO.(CH_2)_7.COOH \xrightarrow{NaOBr} COOH.(CH_2)_7.COOH$$ azelaïnezuur.

Op grond van de verkregen resultaten moet aan het onverzadigd keton de structuurformule: $CH_2 = CH - (CH_2)_7 - CO.CH_3$ toegekend worden. Het is dus een nonyleen-(2)-methylketon of 2-undekenon.

Daar door omkristalliseeren van de semicarbazonen geen scheiding van de ketonen te verkrijgen was, werd, om het onverzadigde keton af te scheiden, een andere weg ingeslagen en getracht, eerst een broomadditieproduct ervan te maken. Nu wordt echter het methylnonylketon onder broomwaterstofontwikkeling gemakkelijk aangetast, wanneer men eene oplossing van broom in chloroform of tetrachloorkoolstof er op laat werken. Daarentegen reageert eene methylalkoholische broomoplossing [1]) op dit verzadigde keton zeer langzaam, terwijl deze door het ketonmengsel onmiddellijk wordt ontkleurd. Laat men dus bij dit mengsel zoo lang een oplossing van broom in methylalkohol vloeien, totdat de vloeistof even gekleurd blijft, distilleert dan den alkohol af, wascht het residu met natriumcarbonaatoplossing, om sporen broomwaterstof te verwijderen, en verhit daarop in vacuo tot 160°, dan gaan de verzadigde verbindingen over en houdt men het broomadditieproduct terug. Bij $204°_{15}$ distilleert de hoofdmassa daarvan als eene kleurlooze vloeistof, die zich echter bij het bewaren donker kleurt.

Door koken van het dibromide met zinkstof en alkohol, onttrekt men het broom, waarna het onverzadigde keton door distillatie met stoom gemakkelijk kan worden afgescheiden. Na zuivering via het semicarbazon verkrijgt men het als een kleurlooze vloeistof, die bij —7° smelt [2]) en bij 235° kookt. $SG_{11,5}$ 0,848. MR = 52,47 (berekend voor $C_{10}H_{20}O$: 52,51).

De alkoholen uit de trawas-olie, die bij de behandeling met semicarbazide zijn verkregen, kan men op overeenkomstige wijze scheiden. Men kan daarbij echter ook gebruik maken van eene oplossing van broom in tetrachloorkoolstof.

De verzadigde alkohol bleek te zijn methyl.n-nonylcarbinol. Hij is links-

[1]) Volgens Lobry de Bruyn (B. **26**, 272 [1893]) werkt broom op methylalkohol zeer langzaam in; daarom is eene methylalkoholische broomoplossing verre te verkiezen boven eene aethylalkoholische.

[2]) Dit smeltpunt kan slechts onder eenig voorbehoud gegeven worden, daar er mogelijk bij het onverzadigd keton sporen van het verzadigde — bij de inwerking van het zinkstof ontstaan — aanwezig kunnen zijn. Op de andere eigenschappen zullen deze van weinig invloed zijn.

draaiend[1]) $\alpha = -5°.40'$ ($l = 1$ dM.) Door oxydatie met chroomzuur in zwavelzure oplossing ontstaat er methyl.n.nonylketon uit, dat door het bij 124° smeltende semicarbazon werd geïdentificeerd.

De onverzadigde alkohol was eveneens linksdraaiend ($\alpha = -5° 10°$ $l = 1$ dM.). Het kookpunt lag bij 233°; $SG_{19} = 0{,}835$. Door oxydatie met chroomzuur en zwavelzuur werd er een keton uit verkregen, waarvan het semicarbazon bij 113° smolt, terwijl door oxydatie met kaliumpermanganaat 2-ketodekaanzuur ontstond. Deze alkohol is dus methyl-n.nonyleen(2)carbinol.

De resultaten van dit onderzoek zullen elders uitvoeriger worden medegedeeld.

Utrecht, Org. Chem. Lab. der Univ.

Wiskunde. De Heer JAN DE VRIES biedt eene mededeeling aan getiteld: „*Een bilineaire congruentie van biquadratische ruimtekrommen der eerste soort.*"

1. Wanneer men elk quadratisch oppervlak Q^2 van een bundel (Q^2) tot doorsnijding brengt met elk oppervlak van een tweeden bundel $(Q^2)'$, dan ontstaat een congruentie Γ van biquadratische ruimtekrommen, ϱ^4, van de *eerste orde*; immers door een willekeurig punt P gaat één ϱ^4, de doorsnede der beide Q^2, welke P in de beide bundels bepaalt.

Een willekeurige rechte l wordt door de bundels gesneden in twee quadratische involuties, die, in het algemeen, één paar gemeen hebben; de congruentie Γ is dus van de *eerste klasse* (een willekeurige rechte is bisecante van één kromme).

2. De basiskrommen β^4 en β'^4 der bundels zijn *singuliere krommen*; elk van hun punten draagt ∞^1 krommen ϱ^4. Daar β^4 en ϱ^4 op een Q^2 liggen, snijden ze elkaar in acht punten. We kunnen Γ dus ook bepalen als het samenstel der ϱ^4, die twee gegeven biquadratische krommen ieder in acht punten snijden.

Elke bisecante b van β^4 is een *singuliere rechte*. Immers het oppervlak Q^2 dat door een punt van b bepaald is bevat b, en de bundel $(Q^2)'$ snijdt b in de paren van een involutie, zoodat b bisecante is van ∞^1 krommen ϱ^4.

3. Behalve de beide congruenties (2,6) van singuliere bisecanten,

[1]) POWER en LEES vonden in Algerijnsche wijnruitolie een actief methyl. n. nonylcarbinol $\alpha = -1°18'$ ($l = 0.25$ dM.). Soc. 81, 1593 [1902].

welke door β^4 en β'^4 worden bepaald, bezit Γ een congruentie van singuliere bisecanten, waarop (Q^2) en $(Q^2)'$ *dezelfde* involutie insnijden. De dubbelpunten van zulk een involutie worden harmonisch gescheiden door twee willekeurig uit (Q^2) gekozen oppervlakken en twee eveneens willekeurig uit $(Q^2)'$ genomen oppervlakken. De meetkundige plaats van die dubbelpunten is dus het bij die vier oppervlakken behoorend kernoppervlak. Zijn $a^2_x = 0$, $b^2_x = 0$, $c^2_x = 0$, $d^2_x = 0$ de vergelijkingen der bedoelde oppervlakken, dan is voor een paar dubbelpunten X, Y

$$a_x a_y = 0, \quad b_x b_y = 0, \quad c_x c_y = 0, \quad d_x d_y = 0, \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

zoodat het kernoppervlak wordt voorgesteld door

$$\begin{vmatrix} a_1 a_x & b_1 b_x & c_1 c_x & d_1 d_x \\ a_2 a_x & b_2 b_x & c_2 c_x & d_2 d_x \\ a_3 a_x & b_3 b_x & c_3 c_x & d_3 d_x \\ a_4 a_x & b_4 b_x & c_4 c_x & d_4 d_x \end{vmatrix} = 0$$

Om het aantal in een vlak gelegen paren X, Y te vinden, stellen we in (1) $x_4 = 0$, $y_4 = 0$. Door eliminatie van y_1, y_2, y_3 vindt men dan de voorwaarden

$$\left\| \begin{matrix} a_1 a_x & b_1 b_x & c_1 c_x & d_1 d_x \\ a_2 a_x & b_2 b_x & c_2 c_x & d_2 d_x \\ a_3 a_x & b_3 b_x & c_3 c_x & d_3 d_x \end{matrix} \right\| = 0 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

De determinanten, die uit deze matrix ontstaan, als men de derde of de vierde kolom weglaat, verdwijnen voor de snijpunten van twee kubische krommen: hiertoe behooren de drie punten, waarvoor de matrix der eerste twee kolommen verdwijnt. De vier kubische krommen, die door (2 zijn aangewezen, hebben dus zes punten gemeen, welke drie paren X, Y vormen. In een willekeurig vlak liggen dus *drie singuliere bisecanten* der tweede soort.

Hieruit volgt, dat de quadrupelinvolutie waarin Γ door eenig vlak wordt gesneden, *vijftien* singuliere rechten bezit; dit is in overeenstemming met een resultaat dat ik bij een ander onderzoek heb verkregen [1]).

4. Wij beschouwen de bisecanten, welke de krommen ϱ^4 door een gegeven punt P zenden, en bepalen het oppervlak Π, waarop hun steunpunten liggen. De ϱ^4, welke door P gaat, wordt uit P geprojecteerd door een kubischen kegel, waarvan de ribben in P

[1]) Zie mijn mededeeling „Een quadrupelinvolutie in het platte vlak, en een daarmede verbonden tripelinvolutie" (Verslagen 1910, deel XIX, bl. 54).

aan Π raken; dus is P een drievoudig punt (driekegelpunt) van Π. Een willekeurige rechte door P is bisecante van één ϱ^4; dus is Π een *oppervlak van den vijfden graad*, met *triconisch* punt P.

De raakkegel van P kan met Π^5, behalve de door P gelegde ϱ^4, slechts rechte lijnen gemeen hebben. Bijgevolg gaan door P *elf singuliere bisecanten*.

Hiertoe behooren *twee* bisecanten van β^4 en *twee* van β'^4; de overige *zeven* zijn singuliere bisecanten der tweede soort. Derhalve vormen de *singuliere bisecanten* van Γ *twee congruenties* (2,6) en *een congruentie* (7,3).

5. De doorsnede van Π^5 met een vlak door P is een kromme met een drievoudig punt, dus van de 14de klasse, welke 8 raaklijnen door P zendt. De *raaklijnen* der ϱ^4 vormen bijgevolg een *complex van den achtsten graad*.

De raakpunten der uit P getrokken raaklijnen liggen blijkbaar op een ruimtekromme van den *negenden* graad.

Dit kan als volgt bevestigd worden. De raakpunten der raaklijnen uit P naar de oppervlakken Q^2 liggen op een kubisch oppervlak, het *„poolopperclak”* van P t. o. v. den bundel (Q^2). Een tweede kubisch oppervlak bevat de raakpunten der raaklijnen uit P naar de oppervlakken van $(Q^2)'$. Elk snijpunt der beide pooloppervlakken bepaalt een ϱ^4, waarvan de raaklijn door P gaat; de raakpunten der uit P getrokken raaklijnen liggen dus op een ϱ^9.

6. (Q^2) en $(Q^2)'$ worden in een verwantschap (2,2) gerangschikt, als men aan elkaar toevoegt twee oppervlakken, die elkaar op de rechte l snijden. Daardoor worden de punten van een rechte m in een (4,4) gerangschikt; dus bevat m acht punten, die elk twee oppervlakken dragen, welke elkaar op l snijden. Hieruit blijkt, dat de krommen ϱ^4, die l snijden, een *oppervlak* Λ^8 vormen.

Op een rechte, die β^4 snijdt, wordt de (4,4) vervangen door een (2,4); wij besluiten hieruit, dat β^4 en β'^4 *dubbelkrommen* van Λ^8 zijn. Ook de ϱ^4, die l tot bisecante heeft, is een *dubbelkromme* van Λ^8.

7. Een vlak λ door l snijdt Λ^8 nog volgens een kromme λ^7, welke door de steunpunten der dubbelkromme ϱ^4 gaat, welke l tot bisecante heeft. In elk der overige vijf snijpunten van l met λ^7 wordt het vlak λ door een ϱ^4 geraakt. De meetkundige plaats der raakpunten van een gegeven vlak met krommen van Γ is derhalve een *kromme van den vijfden graad*, λ^5.

Blijkbaar is λ^5 de coïncidentiekromme der door Γ bepaalde qua-

drupelinvolutie, en gaat ze door de acht punten, waarin β^4 en β'^4 door λ worden gesneden [1]).

Daar deze involutie 15 quadrupels bevat, waarin drie punten zijn samengevallen [2]), wordt een willekeurig vlak door *vijftien* krommen van Γ *geosculeerd*.

Verder bestaan vier quadrupels elk uit twee coïncidenties [2]); dus is elk vlak *dubbelraakvlak* voor *vier* krommen van Γ.

Laat men λ om l wentelen, dan beschrijft de kromme λ^5 een oppervlak, waarop l een enkelvoudige rechte is. Want door elk punt van l gaat één ϱ^4, en een der vlakken door de raaklijn van dat punt bevat l. Hieruit volgt, dat de meetkundige plaats der punten, waarin krommen ϱ^4 geraakt worden door vlakken van een bundel met as l, een *oppervlak* van den *zesden graad* is.

8. De krommen ϱ^4, welke het vlak λ in de punten der kromme λ^5 aanraken, snijden λ elk in twee punten; de meetkundige plaats van die puntenparen is een kromme van den 14^{en} graad [2]) (vertakkingskromme) met viervoudige punten in de doorgangen der basiskrommen β^4 en β'^4. Het oppervlak, dat de hier bedoelde krommen ϱ^4 bevat, heeft dus met λ een doorsnede van den 24^{en} graad, is bijgevolg een oppervlak A^{24} met viervoudige krommen β^4 en β'^4.

Met een vlak μ heeft A^{24} een kromme μ^{24} gemeen, welke viervoudige punten bezit in de doorgangen met β^4 en β'^4; deze acht punten liggen op de kromme μ^5, welke de meetkundige plaats is van de raakpunten van μ met krommen van Γ. De beide krommen hebben $24 \times 5 - 8 \times 4 = 88$ punten, buiten de basispunten, gemeen. Derhalve zijn er 88 krommen ϱ^4, die *twee vlakken aanraken*.

9. Tot Γ behooren ∞^1 krommen δ^4, die een dubbelpunt bezitten, omdat ze de doorsnede zijn van twee elkaar rakende oppervlakken. Volgens een bekende eigenschap [3]) is de meetkundige plaats der raakpunten van twee quadratische oppervlakken, die tot twee gegeven bundels behooren, een ruimtekromme ϱ^{14}, welke ieder der beide basiskrommen in 16 punten snijdt.

Op een willekeurig oppervlak Q^2 liggen dus $2 \times 14 - 16 = 12$ raakpunten met evenzoovele oppervlakken Q'^2. De meetkundige plaats der krommen δ^4 is dus het voortbrengsel van twee quadratische bundels in verwantschap (12, 12); ze is bijgevolg een *oppervlak* Δ^{48}, waarop β^4 en β'^4 *twaalfvoudige* krommen zijn.

---

[1]) Zie t. a. p. bl. 52.

[2]) Zie t. a. p. bl. 53.

[3]) Zie b.v. *Mineo, Rendiconti del Circolo matematico di Palermo*, XVII, 297.

10. De doorsnede van Q^2 en Q'^2 valt uiteen in een rechte en een ϱ^3, wanneer ze door een gemeenschappelijke bisecante van β^4 en β'^4 gaan. Daar de bisecanten van deze krommen twee congruenties (2,6) vormen, bedraagt het aantal der gemeenschappelijke bisecanten $2 \times 2 + 6 \times 6 = 40$. Dus behooren tot Γ veertig figuren die uit een kubische kromme met een van haar koorden bestaan.

Door een ϱ^4 kunnen vier kegelvlakken gelegd worden, die tot den quadratischen bundel behooren, welke ϱ^4 tot basis heeft. De bundels, die door de ∞^2 krommen van Γ bepaald zijn, vormen een stelsel ∞^3 van quadratische oppervlakken; de daartoe behoorende kegels hebben hun toppen op het kernoppervlak van het stelsel. Dit oppervlak bevat tien rechten, die dubbellijnen zijn van even zoovele tot het stelsel behoorende vlakkenparen. Hieruit volgt, dat Γ *tien* figuren bevat, die elk uit twee elkaar dubbel snijdende *kegelsneden* bestaan.

Wiskunde. — De Heer Jan de Vries biedt eene mededeeling aan getiteld: *„Een oppervlak van den vierden graad met twaalf rechten.”*

1. Als gegeven beschouwen wij de drie paren van rechten a, a'; b, b'; c, c'. Door t_a worde een transversaal van a en a' aangeduid; t_b en t_c hebben analoge beteekenis. De punten P, welke drie in een vlak gelegen transversalen t_a, t_b, t_c uitzenden, vormen een oppervlak (P), waarvan wij den graad gaan bepalen.

Vooreerst merken wij op, dat de zes gegeven rechten tot (P) behooren. Immers, is P een punt van c en Q het snijpunt van c' met het vlak der uit P getrokken transversalen t_a, t_b, dan ligt de transversaal $t_c \equiv PQ$ met t_a, t_b in een vlak.

Wij kunnen nog zes andere rechten aanwijzen, die op (P) zijn gelegen, n.l. de beide transversalen t_{ab}, t'_{ab} der paren a, a'; b, b' en de analoge rechten t_{bc}, t'_{bc}; t_{ac}, t'_{ac}. Immers, voor een punt P op t_{ab} valt t_b met t_a samen, zoodat t_a, t_b en t_c complanair zijn.

Zij nu t_c een willekeurige transversaal van c, c', τ een vlak door t_c. De in τ gelegen rechten t_a en t_b bepalen op t_c twee punten A en B, welke bij wenteling van τ projectieve puntenreeksen doorloopen; de beide coïncidenties $A \equiv B$ zijn blijkbaar punten van (P). Daar de snijpunten van t_c met c en c' ook tot (P) behooren, is de gezochte meetkundige plaats *een oppervlak van den vierden graad.*

Laat men t_c een waaier beschrijven, waarvan de top C op c ligt, dan doorloopen de bovengenoemde coïncidenties een kromme van

den derden graad; immers is C'' het snijpunt van c' met het vlak der uit C getrokken rechten t_a, t_b, dan ligt een der op $t_c \equiv CC''$ aanwezige coïncidenties $A \equiv B$ in C.

2. Het oppervlak is door de tien rechten a,a'; b,b'; c,c'; t_{ab}, t'_{ab}; t_{ac}, t'_{ac} volkomen bepaald. Immers, neemt men op elke der eerste zes rechten vijf punten willekeurig aan en op elke der overige vier rechten één punt, dan zal het door die 34 punten aangewezen oppervlak van den vierden graad de genoemde tien rechten bevatten.

Daar het tevens als meetkundige plaats van het punt P geheel bepaald is, *moet een oppervlak van den vierden graad door de genoemde tien rechten nog twee andere rechten (nl. t_{bc}, t'_{bc}) bevatten.*

Zulk een oppervlak kan op *twee wijzen* als oppervlak (P) worden beschouwd. Want de zes rechten a,a'; b,b'; c,c' kunnen op dezelfde wijze uit het zestal t_{bc}, t'_{bc}; t_{ac}, t'_{ac}; t_{ab}, t'_{ab} gevonden worden, als het tweede zestal uit het eerste. Immers a,a' zijn de beide transversalen van t_{ab}, t'_{ab}; t_{ac}, t'_{ac}, enz. Het oppervlak is dus tevens de meetkundige plaats der punten P, welke naar de paren t_{ab}, t'_{ab}; t_{bc}, t'^{bc}; t_{ac}, t'_{ac} drie complanaire transversalen uitzenden.

De snijpunten en verbindingsvlakken der 12 rechten vormen blijkbaar een configuratie $(24_7, 24_7)$. Elk dier vlakken snijdt (P) nog volgens een kegelsnede; het oppervlak bevat dus 24 kegelsneden.

3. Het vlak π der transversalen t_a, t_b, t_c omhult een oppervlak van de vierde klasse, dat dezelfde 12 rechten bevat. Immers elk vlak door c bevat een t_a en een t_b; de rechte die het punt $t_a t_b$ verbindt met het punt, waar c' het vlak ontmoet, is de bijbehoorende transversaal t_c. Voor een vlak π door t_{ab} ligt het overeenkomstige punt P in het snijpunt van t_{ab} met de in π gelegen t_c.

Dat π een *oppervlak van de vierde klasse* omhult, kan als volgt worden bevestigd. Laat men een vlak ν wentelen om de rechte l, dan beschrijft het snijpunt N der in ν gelegen rechten t_a, t_b een kubische ruimtekromme, die als doorsnede der hyperboloïden (laa') en (lbb'), de rechte l tot koorde heeft.

De in ν gelegen transversaal t_c beschrijft een hyperboloïde, die met de genoemde kubische kromme de steunpunten der koorde l gemeen heeft. In elk der overige vier gemeenschappelijke punten komen drie complanaire rechten t_a, t_b, t_c samen; derhalve draagt de rechte l vier vlakken π.

4. Wij beschouwen nu vier lijnenparen a, a'; b, b'; c, c'; d, d' en bepalen de meetkundige plaats der punten P waarvoor de vier transversalen t_a, t_b, t_c, t_d in één vlak liggen.

De oppervlakken $(P)_{abc}$ en $(P)_{abd}$ hebben blijkbaar de zes rechten a, a' ; b, b' ; t_{ab}, t'_{ab} gemeen.

Voor een willekeurig punt van a zijn t_b, t_c en t_d niet complanair; wel is dit het geval met de vier snijpunten van a en $(P)_{bcd}$. Bijgevolg zijn a, a' ; b, b' quadrisecanten van de ruimtekromme ϱ^{10}, welke $(P)_{abc}$ en $(P)_{abd}$ nog gemeen hebben.

Verder zijn t_{ab}, t'_{ab} bisecanten van ϱ^{10}; immers op elke rechte, dus ook op t_{ab}, liggen twee punten, waarvoor het vlak $t_c\, t_d$ door die rechte gaat (zie § 1).

Wij mogen dus besluiten, dat de meetkundige plaats der punten, welke vier complanaire transversalen dragen, *een ruimtekromme van den tienden graad* is, die de vier gegeven lijnenparen tot *quadrisecanten* en hun zes paren vierpuntige transversalen tot *bisecanten* heeft.

5. Ten slotte beschouwen wij vijf lijnenparen, en bepalen hoeveel punten vijf complanaire transversalen leveren.

Het oppervlak $(P)_{abe}$ heeft met de boven gevonden ruimtekromme ϱ_{abcd} 40 punten gemeen. Daarvan liggen er 16 op de vier quadrisecanten a, a' ; b, b' ; in elk dier punten zijn t_a, t_b, t_c, t_d complanair, maar hun vlak bevat niet t_e.

Verder behooren tot die 40 punten de 4 steunpunten der bisecanten t_{ab}, t'_{ab} van ϱ; in zulk een punt gaat het vlak $t_c t_d$ door de bisecante, maar niet door t_e.

Derhalve zijn er *twintig* punten, waarvoor de *vijf* transversalen in één vlak liggen.

Deze uitkomst kan door toepassing van het beginsel van het behoud van het aantal als volgt worden bevestigd.

Vervangt men elk der vijf lijnenparen door een paar elkaar snijdende rechten, en zijn A, B, C, D, E de vijf snijpunten, $\alpha, \beta, \gamma, \delta, \varepsilon$ de vijf verbindingsvlakken, dan vindt men een der punten P in het snijpunt van het vlak ABC met de rechte $\delta\varepsilon$; immers de rechten PA, PB, PC zijn als transversalen t_a, t_b, t_c, de doorgangen van δ en ε als transversalen t_d, t_e te beschouwen. Analoog voldoet aan de vraag het punt $\alpha\beta\gamma$; t_d en t_e verbinden het met D en E; t_a, t_b, t_c zijn de doorsneden van α, β, γ met het vlak door $\alpha\beta\gamma$, D en E. In het geheel vindt men blijkbaar 20 punten P.

6. In verband met § 2 moge nog opgemerkt worden, dat men een oppervlak van den vierden graad kan leggen door 6 willekeurig gekozen rechten en 4 van de 30 vierpuntige transversalen, welke zij, vier aan vier genomen, bezitten. Maar zulk een oppervlak zal in het algemeen niet meer dan deze 10 rechten bevatten.

Men kan ook oppervlakken van den vierden graad bepalen, die door een *bisextupel van een kubisch oppervlak* gaan. Immers elk O^4 door de 30 snijpunten der beide sextupels moet de 12 rechten bevatten, omdat elke rechte 5 punten van O^4 bevat. Door een bisextupel gaan dus ∞^4 oppervlakken O^4.

Men kan dus oppervlakken vinden met 13 rechten; de 13de rechte moet dan een der rechten van het bisextupel snijden.

Een O^4 met 14 rechten vindt men door twee rechten te trekken, die elk op drie van de 12 gegeven rechten rusten, en het oppervlak nog te laten gaan door vier punten, waarvan er twee op elk dier transversalen zijn gelegen.

Worden de rechten van het bisextupel, in bekende notatie, door a_k, b_k aangewezen en is l een rechte in het vlak $(a_1 b_2)$, welke b_1 snijdt, dan zal een O^4 door twee willekeurige punten van l niet alleen deze rechte bevatten, maar tevens een 14^e rechte, die met l, a_1 en b_2 complanair is en a_2 snijdt. Daar men O^4 nu nog door twee willekeurige punten kan laten gaan, bestaat de mogelijkheid een O^4 met *zestien* rechten door het bisextupel te leggen. Daartoe heeft men de bovenstaande beschouwing slechts te herhalen voor b. v. de rechten a_3, b_4, b_3.

7. Een O^4 door een *hyperboloïdisch quadrupel* bevat een tweede quadrupel bestaande uit vier vierpuntige transversalen van het eerste. Immers door een willekeurig punt van de doorsnede van O^4 met de hyperboloïde, die het gegeven quadrupel bevat, kan men een rechte van het tweede stelsel der hyperboloïde trekken; deze bevat dan 5 punten van O^4, ligt dus op O^4; de doorsnede der beide oppervlakken bestaat derhalve uit twee hyperboloïdische quadrupels.

Stel nu dat een O^4 wordt gelegd door zes rechten a_k, waarvan a_1, a_2, a_3, a_4 en tevens a_1, a_2, a_5, a_6 hyperboloïdisch liggen. De hyperboloïden, welke deze quadrupels dragen, hebben nog twee rechten t en t' gemeen, die blijkbaar door de zes rechten a gesneden worden, dus op O^4 gelegen zijn.

Behalve deze beide transversalen bevat O^4 nog twee transversalen van het eerste en twee van het tweede quadrupel. In het geheel bevat O^4 dus 12 rechten; zij vormen een configuratie, waarin het zestal transversalen op dezelfde wijze voorkomt als de zes rechten a. Immers de zes transversalen vormen twee hyperboloïdische quadrupels, met a_1, a_2 als zespuntige transversalen.

Blijkbaar kunnen weer ∞^4 oppervlakken O^4 door deze configuratie van 12 rechten gelegd worden. Men kan dus een O^4 met 14 rechten verkrijgen door b. v. een transversaal van a_1, a_3, a_5 en een trans-

versaal van a_2, a_4, a_6 te trekken en op elk van deze rechten twee punten aan te nemen, waardoor men O^4 laat gaan.

De 6 rechten a_k kunnen ook zoo gekozen worden dat zij *drie* hyperboloïdische quadrupels vormen. Zij a_1, a_2, a_3, a_4 zulk een quadrupel, a_5 een willekeurige rechte. De hyperboloïden $(a_1\, a_2\, a_3)$ en $(a_1\, a_2\, a_5)$ hebben nog twee rechten t en t' gemeen, die op de 5 rechten a rusten. De hyperboloïden $(a_1\, a_2\, a_5)$ en $(a_3\, a_4\, a_5)$ hebben nu de rechten a_5, t en t', dus nog een rechte a_6 gemeen, die op t, t' rust en a_5 kruist. Bijgevolg liggen ook de viertallen a_1, a_2, a_5, a_6 en a_3, a_4, a_5, a_6 hyperboloïdisch.

Elk oppervlak O^4, dat dit zestal rechten bevat, gaat nu tevens door de beide zespuntige transversalen t, t' en door drie paren vierpuntige transversalen, die respectievelijk bij de drie quadrupels behooren; het oppervlak bevat dus minstens *veertien* rechten.

Laat men t, t' buiten beschouwing, dan heeft men een configuratie van 12 rechten, die denzelfden bouw vertoont als de configuratie van § 2. Maar, tengevolge van de bijzondere ligging der rechten a, bestaat de m. pl. (P) thans uit de drie hyperboloïden $(a_1\, a_2\, a_3\, a_4)$, $(a_1\, a_2\, a_5\, a_6)$ en $(a_3\, a_4\, a_5\, a_6)$.

8. De beide drietallen vlakken $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ en $\beta_1, \beta_2, \beta_3$ bepalen een bundel kubische oppervlakken, waarvan de negen rechten $(\alpha_k\, \beta_l)$ de basis vormen. Worden deze oppervlakken projectief toegevoegd aan de vlakken door een willekeurige rechte l, dan bevat het oppervlak O^4, dat door de beide bundels wordt voortgebracht, behalve de reeds genoemde tien rechten nog zes rechten, waarvan elk der gegeven zes vlakken een levert.

Deze *zestien* rechten vormen een configuratie, waarin elke rechte door zes andere rechten wordt gesneden; zij is identiek met de figuur die ontstaat als vier willekeurige vlakken α_k door vier andere vlakken β_k worden gesneden. Immers, de vlakken door l, die aan de figuren $(\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3)$ en $(\beta_1, \beta_2, \beta_3)$ zijn toegevoegd, kunnen achtereenvolgens β_4 en α_4 genoemd worden.

Zij t een transversaal der rechten $l, (\alpha_1\, \beta_1), (\alpha_2\, \beta_2), (\alpha_3\, \beta_3)$. De bovenbedoelde projectiviteit kan zoo geregeld worden dat het vlak (lt) toegevoegd is aan het kubisch oppervlak dat door een punt van t gaat, dus t bevat. Op analoge wijze kan men handelen met twee andere rechten, die ieder op l en op drie elkaar kruisende rechten $(\alpha_k\, \beta_l)$ rusten. De projectiviteit is dan bepaald, en het aldus voortgebrachte oppervlak O^4 bevat nu blijkbaar *negentien* rechten.

Ten slotte moge nog opgemerkt worden, dat E. TRAYNARD (*Bull. Soc. Mat. de France*, t. 38, p. 280) een O^4 met *dertig* rechten heeft beschreven.

Plantkunde. — De Heer WENT biedt eene mededeeling aan van den Heer Dr. TH. WEEVERS: „*De werking der ademhalings-enzymen van Sauromatum venosum Schott.*".

(Mede aangeboden door den Heer HUGO DE VRIES).

De warmteproductie in de bloeikolf der Aroïdeeën is reeds lang bekend; in 1777 door LAMARCK het eerst waargenomen, werd zij later herhaaldelijk bestudeerd [1]) en bleek een proces te zijn, dat onder zuurstofabsorptie verloopt. KRAUS [2]) toonde aan, dat er in het weefsel zetmeel en suiker verbruikt worden, terwijl CO_2 en soms organische zuren ontstaan.

In 1901 werd nu door HAHN [3]) in eene korte mededeeling vermeld, dat er in het perssap der bloeikolven van Arum maculatum een enzym voorkomt, dat glukose ontleedt onder vorming van koolzuur. Na verwijdering van het CO_2 door koken, reageerde de vloeistof nog zuur. Alkoholvorming nam hij evenmin waar aan de lucht, als in een waterstofatmosfeer, wel werd ook in het laatste geval de glukose gesplitst en CO_2 gevormd.

Dit kort bericht werd door geen uitvoerige mededeeling gevolgd, zoodat het mij wenschelijk leek na te gaan of de interessante resultaten van HAHN's onderzoek ook bij andere objekten bevestigd zouden worden.

Sauromatum venosum Schott. scheen mij, de grootte en het goed verkrijgbaar zijn in aanmerking genomen, een geschikt materiaal tot onderzoek.

Ter oriënteering wreef ik een bloeikolf, zoowel het fertiele als het steriele deel, fijn in een mortier en vulde de brij met water aan tot 250 c.c. Hiervan werd de eene helft direct 5 minuten gekookt, de andere van een paar druppels toluol voorzien en door een watteprop gesloten, bleef 2×24 uur bij 16° C. en werd dan gekookt. Van beide helften werd een bepaald quantum afgefiltreerd en in het filtraat de reduceerende suikers en organische zuren bepaald. (Indikator phenolphtaleïne, dat den omslag scherp aanwees).

In de kolf waar autolyse was geweest, bevond zich 10 mg. glukose en 8,0 c.c. 0,1 N. zuur, in de controlekolf 80 mg. glukose en 0,5 c.c. 0,1 N. zuur.

---

[1]) SAUSSURE, Ann. sc. nat. 1822.
VROLIK en DE VRIESE, Ann. Sc. nat. 1836.
GARREAU, Ann. Sc. nat. 1851.

[2]) G. KRAUS, Abh. naturf. Ges. Halle, 1882. Ann. Jard. bot. 1896.

[3]) M. HAHN, Ber. chem. Ges. Bd. 33, 1900.

Deze voorloopige proef wees er dus reeds op, dat er bij de autolyse suiker ontleed en organisch zuur gevormd wordt. Bij de verdere proeven werd nu evenwel anders te werk gegaan. Nadat het weefsel in een mortier was fijngewreven, coleerde ik de brij door 't fijnste planktongaas; de dan verkregen vloeistof, die nagenoeg helder was, werd behandeld met een drievoudige hoeveelheid 95°/₀ alcohol, 't neerslag afgefiltreerd, uitgewasschen met alcohol en aan de lucht, in 't donker gedroogd tot alle alcohol verdampt was (± 12 uur).

Het dan verkregen poeder, een ruwenzym dus of een mengsel van enzymen, werd voor de verdere proeven gebruikt en bleek een sterke glukosesplitsende werking te hebben; eveneens had dit de uitgeperste gedroogde massa, ook na behandeling met aceton.

Vooral het eerste is iets wat men niet zou verwachten, omdat Hahn met een op dergelijke wijze uit Arum maculatum bereid ruwenzym slechts zwakke werking verkreeg en omdat het de opvatting der meeste onderzoekers op dit gebied is, dat een vernietiging der celstruktuur en behandeling met alcohol de werking der ademhalingsenzymen uit waterrijke weefsels verzwakt, ja zelfs vernietigt.

Zaleski [1]) zegt: „Ueberhaupt kann man sagen, dass die Zerstörung der Struktur am stärksten die Atmung derjenigen Objekte vermindert, die im Zustande tätigen Lebens sich befinden, oder wasserreich sind. Noch stärker wird die Kohlensäureausscheidung zerriebener Objekte nach dem Behandeln derselben mit organischen Lösungsmitteln wie Aceton und Alkohol vermindert, und manchmal hört diese ganz auf."

Algemeen geldig kan dit dus niet zijn, tenminste niet voor het hier onderzochte objekt, dat waterrijk is en zich in een toestand van aktief leven bevindt.

Ook uit de versche blaren van Sauromatum kon ik op volkomen dezelfde wijze een ruwenzym verkrijgen, dat glukose splitst onder vorming van CO_2 en organisch zuur. De werking was evenwel zwakker.

Het gedroogde enzympreparaat werd meestal direkt voor de proeven gebruikt; na eenige dagen was de werking verminderd, hoewel volstrekt niet opgeheven. Bereidde ik de preparaten door het uitgeperste sap met aceton te behandelen, zoo kreeg ik een neerslag, dat na verwijdering der aceton eveneens werkzaam was.

De proeven geschiedden nu als volgt.

Het enzympreparaat werd in een kolf van 750 c.c. gemengd

---

1) W. Zaleski Atmungsenzyme der Pflanzen. Bioch. Zeitsch. Bd. 31. 1911.

met een door koken gesteriliseerde 1°/₀ glukose oplossing, en eenige druppels toluol. Bij proeven met toetreding van lucht kwam in de gesloten kolf een geregelde stroom van gesteriliseerde, koolzuurvrije lucht [1]) en ging de uittredende luchtstroom eerst door een chloorcalciumapparaat, dan door een kaliapparaat (met $CaCl_2$ buisje). De gewichtstoename van het kaliapparaat wees de gevormde quantiteit koolzuur aan, terwijl dit ook bij enkele proeven qualitatief aangetoond werd met barietwater.

Voor het onderzoek in een waterstofatmosfeer werd de kolf eerst met waterstofgas, dat door verdunde kaliloog gezuiverd was, gevuld; daarna onder de noodige voorzorgen enzym, suikeroplossing en een paar druppels toluol erin gebracht. Dan ging tijdens de proef een gezuiverde waterstofstroom door de kolf en voerde het geproduceerde CO_2 in 't kaliapparaat; na afloop werd CO_2 vrije lucht doorgeleid, teneinde de gewichtstoename van 't laatste te kunnen bepalen.

De proeven duurden steeds 48 uur [2]), slechts een enkele maal bepaalde ik de CO_2 productie in opeenvolgende perioden van 3 en 6 uur, maar vond geen groote verschillen. Trouwens was de methode voor opeenvolgende bepalingen met kleine tusschenpoozen niet geschikt, daar men anders na het sluiten der proef, door verhitten der vloeistof in de kolf tot ± 70° nog even de stroom doorvoeren moet om alle koolzuur in 't kaliapparaat te leiden [3]).

Steeds werd de vloeistof in de kolf na afloop der proef een oogenblik gekookt en onderzocht door middel der jodoformreactie, of er in 't eerste distillaat ook alcohol te vinden was; het resultaat was steeds negatief zoowel in de lucht als in een waterstofatmosfeer [4]).

Dan werd de vloeistof afgekoeld, op volume gebracht en gefiltreerd. Ik bepaalde in het filtraat de quantiteit organisch zuur benevens die der glukose, zoowel voor als na koken met verdund zoutzuur [5]). Contrôleproeven, waarbij de vloeistof direct na de menging gekookt werd, gaven de totale quantiteiten reduceerende suiker en organisch zuur bij het begin der proef; de laatste bedroeg bij

---

[1]) Daartoe werd de lucht door een sterke kaliloogoplossing geleid, die van wat toluol voorzien was.

[2]) De proeven met 't preparaat uit de bloeikolven geschiedden in het daglicht; daar organische zuren in waterige oplossing langzaam door het licht ontleed worden, zijn de gevonden quantiteiten iets te klein.

[3]) Als er nog sporen CO_2 achterblijven, is de uitkomst natuurlijk te laag.

[4]) Slechts een paar druppels werden overgedestilleerd. Meestal wees de reuk op sporen boterzuur.

[5]). De glukose bepalingen geschiedden volgens de methode van N. Schoorl. Ned. Tijdschrift voor Pharmacie 1899. De quantiteit was na koken met HCl meestal even groot als voor het koken; de eerste waarden zijn hier vermeld.

die met alcoholneerslag uit de bloeikolven hoogstens 0.1 c.c. 0.1 N
Hieronder volgen eenige der genomen proeven.

1e. Proef in CO_2 vrije lucht.
400 mg. ruw enzym acetonpreparaat.
Afname der glukose van 437 tot 360 mg. = 77 mg.
Toename Kaliapparaat door CO_2 productie 34 mg.
Toename organische zuren 9 c.c. 0.1 N.

2e. Proef in CO_2 vrije lucht.
750 mg. uitgeperst en gedroogd weefselpoeder, dat met aceton is behandeld.
Afname der glukose van 457 tot 217 mg. = 240 mg.
Toename Kaliapparaat door CO_2 productie 140 mg.
Toename organische zuren 25 c.c. 0.1 N.

De glukose kan veel sterker ontleed worden, zoodat ook na koken met HCl er slechts sporen reduceerende suikers meer over zijn, bij deze proeven werd meestal K_2HPO_4 toegevoegd, dat volgens de onderzoekingen van ZALESKI en REINHARDT [1]) de enzymwerking stimuleert. Dan werd evenwel de bepaling van het organische zuur bezwaarlijk, daar Kaliumphosphaat zuur reageerde en de toegevoegde hoeveelheid wellicht ten deele bij de proeven gebonden wordt [2]).

3e. Proef in H. atmosfeer, kaliumphosphaat toegevoegd.
800 mg. ruw enzym (alcoholpreparaat).
Afname der glukose van 437 mg. tot 2 mg. = 435 mg.
Toename Kaliapparaat door CO_2 productie 165 mg.

4e. Proef in CO_2 vrije lucht, kaliumphosphaat toegevoegd.
1.500 gr. uitgeperst materiaal, dat eerst bij 60° C. gedroogd is, daarna overgoten met aceton en weer bij 60° C. gedroogd.
Afname der glukose 485 mg. tot 5 mg. = 480 mg.
Toename Kaliapparaat door CO_2 productie 187 mg.

Ten slotte nog 2 proeven met het ruw enzym uit de blaren waarbij geen kaliumphosphaat werd toegevoegd.

---

[1]) W. ZALESKI en H. REINHARDT Biochem. Zeitschr. Bd 27. 1910.

[2]) Vergel. de onderzoekingen van A. HARDEN en W. J. YOUNG. Biochem. Zeitschr. 1911.

5e. Proef in CO_2 vrije lucht.
1.200 gr. ruw enzym (alcoholpreparaat).
Afname der glukose van 375 mg. tot 340 mg. = 35 mg.
Toename Kaliapparaat door CO_2 productie 27 mg.
Toename organisch zuur van 1 c.c. tot 3.2 c.c. =2.2 c.c. 0.1 N.

6e. Proef in H. atmosfeer.
1.200 gr. ruw enzym (alcoholpreparaat).
Afname der glukose van 375 mg. tot 343 mg. = 32 mg.
Toename Kaliapparaat door CO_2 productie 14 mg.
Toename organisch zuur van 1 c.c. tot 3.5 c.c. = 2.5 c.c. 0.1 N.

Bij alle proeven, zoowel die in de lucht als in een waterstof-atmosfeer vindt glukose ontleding plaats; steeds ontstaan koolzuur en organische zuren, doch geen alcohol; een met zymase identisch enzym kan dus hier niet werkzaam geweest zijn [1]), temeer omdat de productie van organisch zuur bij de proeven van KOSTYTSCHEW en PALLADIN, nooit optrad.

KOSTYTSCHEW [2]) vond namelijk bij anaerobiose van Agaricineëen ook CO_2 productie zonder alcoholvorming, PALLADIN en KOSTYTSCHEW [3]) toonden aan, dat bij afwezigheid van koolhydraten door oude geëtioleerde loten van Vicia Faba eveneens wel koolzuur maar geen alcohol geproduceerd werd.

Bij al deze proeven, die trouwens meest genomen werden met door bevriezen gedoode, gave deelen, vond nooit zuurvorming plaats, tenminste wordt er nooit melding van gemaakt. Alleen in de veel besproken proeven van STOKLASA c.s. [4]) is sprake van zuurvorming. Daarbij werden perssappen uit suikerbieten, gerst-, erwten- en lupine-kiemplanten behandeld met alcohol en het alcoholneerslag voor de proeven gebruikt. Bij toevoeging van glukose werd deze ontleed en er vormden zich CO_2, organische zuren maar ook alcohol. De organische zuren waren hoofdzakelijk melkzuur, daarnaast azijnzuur en mierenzuur, terwijl zooals onder zal blijken deze zuren hier afwezig waren.

De boven beschreven werking der ademhalingsenzymen uit Sauromatum schijnt dus zeer specifiek te zijn, vertoont alleen groote overeenkomst met die van het perssap uit Arum maculatum; de belangrijke zuurvorming doet ons denken aan de stofwisselingspro-

1) PALLADIN & KOSTYTSCHEW. Ber. d. d. bot. Ges. 1906.
2) KOSTYTSCHEW. Ber. d. d. bot. Ges. 1907.
3) PALLADIN & KOSTYTSCHEW. Ber. d. d. bot. Ges. 1907.
4) J. STOKLASA, ADOLF ERNEST, KARL CHOCENSKY. Ber. d. d. bot. Ges. 1907.

cessen der Fungi waarbij zoo dikwijls zuren optreden en aan de nachtelijke zuurvorming der Crassulaceeën, waar ook volgens latere onderzoekingen de zuurvorming in verband zou staan met de splitsing van koolhydraten [1]. De vraag is nu, welke zuren treden bij de glukosesplitsing door het enzym uit Sauromatum venosum op?

De quantiteit vloeistof, die voor de andere bepalingen niet noodig was, werd ingedampt, met aether geextraheerd en het aetherextract voor verder onderzoek gebruikt. De kleine hoeveelheid was voor een makrochemisch onderzoek niet toereikend, ik voerde de analyse dus ongeveer op de door H. Behrens [2]) beschreven wijze uit.

De aether werd afgedistilleerd en water toegevoegd. Allereerst onderzocht ik nu of het zuur met waterdamp overdistilleerde; dit bleek niet het geval te zijn, slechts een minimale hoeveelheid te gering voor verder onderzoek ging over. Trouwens een enkel oogenblik had de vloeistof reeds gekookt, zooals boven gemeld is en daarbij wees de reuk op sporen boterzuur.

De zure reactie is dus niet afkomstig van mierenzuur, azijnzuur, propionzuur, evenmin van hoogere vetzuren.

Bij sublimatie op een voorwerpglas werd eerst bij vrij hooge temperatuur en bruinkleuring der stof een beslag verkregen, dat niet kristallijn was, ook niet na beademen; oxaalzuur en barnsteenzuur kunnen het dus niet zijn. De proef met loodacetaat op malonzuur leverde eveneens een negatief resultaat.

Daarentegen gaf de waterige oplossing duidelijk de Bergsche reaktie [3]) d.w.z. met eene oplossing van twee druppels $Fl\,Cl_3$ 45° B en twee druppels HCl 22° B op 100 c.c. water een geelkleuring. Deze reactie is eigen aan de organische zuren met één of meer CH OH groepen, oxyzuren dus, waarvan de bekendste zijn, melkzuur, wijnsteenzuur, appelzuur en citroenzuur.

De reacties op kobaltoloodlactaat, benevens op kalium- en zilverbitartraat gaven een negatief resultaat; de beide eerstgenoemde zuren zijn afwezig. Daarentegen gaf het reageeren met $Ag\,NO_3$, blijkens de kristallen van zilvercitraat (zie Behrens) de bewijzen van het voorhanden zijn van citroenzuur. In het beslag moest dus citrakonzuur aanwezig zijn en inderdaad werden na toevoegen van

---

[1]) Hugo de Vries. Verh. Konink. Akad. v. Wet. 1884.
G. Kraus. Abhandl. naturf. Ges. Halle 1884.
O. Warburg. Unters. bot. Inst. Tübingen 1886.
A. Mayer. Landw. Versuchsst. 1887.
K. Puriewitsch. Bot. Centr. 1894.

[2]) H. Behrens. Anl. zur mikrochem. Analyse 4e Heft 1897.

[3]) Berg et Gerber. Bull. soc. chim. 1896.

H_3N, indampen en weer oplossen in water, met Thallonitraat de kristallen van het Thallozout van citrakonzuur verkregen.

Ook trof ik een enkele maal na toevoeging van $AgNO_3$ de kristallen van zilvermalaat aan ; het zou dus mogelijk zijn, dat er naast citroenzuur ook appelzuur gevormd werd.

Beide zuren zijn als eind- of tusschenproducten der suikersplitsing bekend, appelzuur noemde ik reeds [1]) en WEHMER [2]) heeft aangetoond, dat Citromyces spec, Penicillium luteum en Mucor pyriformis op suikeroplossingen gekweekt citroenzuur doen ontstaan ; ook bij Phanerogamen is citroenzuur een zeer veel voorkomende stof. (Verg. CZAPEK. Biochemie der Pflanzen).

Of er naast citroenzuur en misschien appelzuur, ook nog andere minder bekende zuren bij de suikersplitsing door het enzym gevormd worden, is natuurlijk nog een open vraag.

Berekenen we de gevonden quantiteiten zuur als citroenzuur [$C_3H_4OH(COOH)_3 + H_2O$, mol. gew. 210] dan vinden we bij

1e	proef op	77	mg. glukose	34	mg. CO_2 en	63	mg. citroenzuur
2e	„ „	240	„ „	140	„ „ „	175	„ „
5e	„ „	35	„ „	27	„ „ „	15.5	„ „
6e	„ „	32	„ „	14	„ „ „	17.5	„ „

Het is mijne bedoeling bij meer materiaal ook de quantiteit van het citroenzuur na te gaan, daar dan eerst blijken kan of de omzetting der suiker volledig plaats vindt tot koolzuur en citroenzuur.

Tevens ligt het dan voor de hand te onderzoeken, welke enzymen in het ruw enzym voorhanden zijn, of er zuurstof bij het proces geabsorbeerd wordt en hoe het objekt zich gedraagt na een bevriezen volgens de methode van PALLADIN, vragen die bij de nu gevolgde methode onbeantwoord moesten blijven.

De resultaten van bovenstaand onderzoek kunnen in volgende woorden samengevat worden.

Uit de bloeikolf van Sauromatum venosum Schott. kan door uitpersen en neerslaan van het perssap met alcohol of aceton een ruwenzym verkregen worden, dat glukose splitst onder vorming van koolzuur en organische zuren, maar zonder alcoholproductie.

Vernietiging der celstruktuur en behandeling met alcohol of aceton

---

[1]) Een voorloopige proefneming om uit blaren van Echeveria spec op dezelfde wijze als hier voor Sauromatum geschiedde een ruwenzym te bereiden, dat uit glukose CO_2 en appelzuur deed ontstaan, had een negatief resultaat.

Het Crassulaceëen-appelzuur, dat door J. H. ABERSON (Ber. chem. Ges. 1898) is bestudeerd, levert bij sublimatie geen of weinig fumaar- en maleïnezuur, geeft echter een amorph zilverzout.

[2]) C. WEHMER. Ber. d.d. bot. Ges. 1893.

maakt dus in dit geval de ademhalingsenzymen volstrekt niet onwerkzaam; hun suikersplitsend vermogen blijft zeer krachtig.

Op dezelfde wijze kon ook uit de bladeren van Sauromatum een dergelijk, maar zwakker werkend ruwenzym verkregen worden.

In het aetherextrakt der zure vloeistof werd aangetoond citroenzuur, dat door de werking der ademhalingsenzymen ten koste van glukose moet gevormd zijn.

Amersfoort, September 1911.

Aardkunde. — De Heer Molengraaff biedt eene mededeeling aan van den Heer H. A. Brouwer: „*Over eigenaardige zeefstructuren in alkalirijke stollingsgesteenten.*

(Mede aangeboden door den Heer Hoogewerff).

In verband met de kristallisatievolgorde der mineralen in alkalirijke magma's zijn de hieronder te vermelden poikilitische structuren, die voorkomen in nepheliensyenietische gesteenten der Pilandsbergen (Transvaal) van belang.

1. *Vergroeiingen van donkere mineralen met veltspaten en veldspatoïden.*

Een late kristallisatie der alkalipyroxenen en alkaliamphibolen is bekend in alkaligranieten, alkalisyenieten en nepheliensyenieten. Zeefstructuren, waarbij de donkere mineralen zich skeletvormig tusschen de kleurlooze vertakken, vindt men b.v. in de paisanieten en de alkaligranietporphyren van Zinder (Sokoto)[1]. In de gesteenten der Pilandsbergen is deze structuur verbreid en bereikt een zeer volkomen ontwikkeling in aegirienamphiboolbiotietnepheliensyenietporphyren van Wijdhoek (701), waarin voornamelijk de alkaliamphibool zich vertakt, in over grooten afstand gelijk georiënteerde skeletten, tusschen de elementen der grondmassa: nephelien, sodaliet veldspaatzuiltjes, biotiet, vloeispaat, erts en sporen apatiet[2]. Macroscopisch ziet men deze kristallen als enkele m.M. groote, ronde vlekken tegen een grijze midden- tot fijnkorrelige massa afsteken. De enkele grootere biotietkristallen en de in geringe hoeveelheden

[1]) A. Lacroix. Sur les micro-granites alcalins du territoire de Zinder. C. R. Ac des Sciences. t. CXL p. 22. 1905.

[2]) Vgl. Pl. IV, fig. I en 2 in H. A. Brouwer. „Oorsprong en samenstelling der Transvaalsche nepheliensyenieten." Den Haag. Mouton en Co. 1910.

aanwezige aegirien vertoonen hetzelfde skeletachtige karakter. De biotiet komt ook in kleine kristallen in de grondmassa voor, terwijl de pyroxeen en amphibool, evenals grootere veldspatoïdkristallen, duidelijk geheel na de kleurlooze mineralen zijn gekristalliseerd.

Dezelfde zeefstructuur door omsluiting der kleurlooze mineralen vinden we in molengraaffiet- en astrophylliet-kristallen terug.

In lavenietvoerende lujaurietporphyren van Wijdhoek (701) zijn de grootere kristallen van aegirien en molengraaffiet met kleine nephelienkristalletjes doorzeefd [1]), terwijl de veldspaatkristallen geheel vrij van insluitsels zijn.

Poikilitische vergroeiingen van astrophylliet met veldspatoïden vinden we in naburige astrophyllietlujaurieten, waar talrijke idiomorphe pseudomorphosen van zeolieten en analciem naar nephelien, evenals aegirien, door groote astrophyllietkristallen worden omsloten. In pectolietrijke lujaurietporphyren van Wijdhoek (701) omsluiten sterk pleochroïtische eukolietkristallen poikilitisch nephelien en sodaliet, terwijl ze door veldspaatzuilen soms in twee helften worden geknipt op dezelfde wijze als de augieten der diabazen.

2. *Vergroeiingen der veldspaten en veldspatoïden onderling.*

In de sub 1 vermelde aegirienamphiboolbiotietnepheliensyenietporphyren komen naast de doorzeefde kristallen der donkere mineralen ook talrijke groote kristallen voor van idiomorphen nephelien, die eerst tusschen gekruiste nicols duidelijk tegen het fijnkristallijne mengsel afsteken. Deze nephelien is soms insluitselvrij, soms doorzeefd met zuiltjes van veldspaat. Het komt voor, dat de nephelienkristallen zelf door een amphiboolskelet zijn omgeven en op hun beurt talrijke veldspaat- en ook biotietkristalletjes omsluiten. Er bestaan alle overgangen tusschen veldspaatvrijen en veldspaatrijken nephelien, in een tusschenvorm zijn de veldspaatzuiltjes zeefachtig tot de randzône beperkt.

In dit gesteente waren dus echte phenocristen van nephelien reeds vóór het fijnkristallijne mengsel gekristalliseerd.

Het omgekeerde geval, waarbij de veldspatoïden door grootere kristallen van veldspaat en dan tevens door grootere veldspatoïdkristallen worden omsloten, vindt men in aegiriennepheliensyenietporphyren van Olivenfontein (145) op zeer fraaie wijze ontwikkeld, terwijl in mindere mate de omsluiting van veldspatoïden door veld-

---

[1]) Zie fig. 9, blz. 158. in id.

spaten, en het kristalliseeren van nephelien met hoekige kristalbegrenzing in de ruimten tusschen de veldspaten in de gesteenten van dit gebied een algemeen verbreid verschijnsel is. Het gesteente is op het oog middenkorrelig met lichtgroene veldspaten en lichtbruinen nephelien en zeer ondergeschikt aegirien als samenstellende bestanddeelen. De eigenaardige structuur ziet men eerst microscopisch tusschen gekruiste nicols : de zeer rijkelijk aanwezige idiomorphe nephelien- en sodalietkristallen omsluiten, evenals de microperthietische veldspaat en de aegirien, tallooze, kleine, idiomorphe of afgeronde kristalletjes van nephelien (en sodaliet); de insluitselrijke kristallen zijn tot skeletten gereduceerd. De veldspatoïden zijn ten deele tot cancriniet verweerd; er komen volkomen pseudomorphosen voor, die geheel uit een zeefvormig cancrinietkristal met de kristalbegrenzing van het oorspronkelijke mineraal bestaan. Eigenaardig is, dat dan de ingesloten veldspatoïdkristalletjes niet zijn veranderd; er moet dus een reden zijn, waarom deze aan de CO_2 houdende agentiën weerstand hebben kunnen bieden, b.v. door veranderd chemisme van het magma tijdens de kristallisatie.

3. *Vergroeiingen van andere mineralen.*

In astrophyllietlujaurieten werd de poikilitische vergroeiing van astrophylliet met veldspatoïden vermeld. In schisteuze, zeer aegirienrijke lujaurieten van Tusschenkomst (331) zien we astrophyllietkristallen, die allotriomorph ten opzichte van microklien en nephelien zijn begrensd, tallooze verschillend gerichte aegirienzuiltjes omsluiten; deze laatsten kunnen meer dan de helft van het astrophyllietkristal opvullen.

In deze gesteenten is dus astrophylliet het allerlaatste kristallisatieproduct, omgekeerd is hij een der eerstgevormde mineralen in aegirienamphiboolfoyaieten van Wijdhoek (701), waar zijn kristallen idiomorph begrensd in de overige mineralen van het gesteente verspreid liggen. Ook het karmijnroode, sterk tot katapleït veranderde eucolietmineraal is in deze gesteenten meestal idiomorph, terwijl hetzelfde mineraal in een lujauriet van Kruidfontein (649) microscopisch kleurloos is en tallooze idiomorphe aegirienkristalletjes omsluit; ten opzichte van veldspaten en veldspatoïden is het hier allotriomorph begrensd. Het is dus in dit gesteente het laatste kristallisatieproduct, evenals in de astrophyllietvoerende aegirienamphiboolfoyaieten van Wijdhoek (701), waar het gelijktijdig met aegirienspherolieten, die jonger zijn dan alle overige mineralen, werd gevormd.

In de molengraaffietvoerende lujaurieten van het zuidwestelijk deel van Wijdhoek (701) zien we tot enkele mM. groote kristallen van een pectolietmineraal, dat in de ruimten tusschen de overige mineralen in hoekige vormen is gekristalliseerd en daarbij zeer talrijke aegirienzuiltjes omsluit. Tusschen gekruiste nicols zien we deze laatste dan tegen een sterk dubbelbrekenden achtergrond afsteken, die over grooten afstand gelijke optische oriënteering vertoont, terwijl de samenhang tusschen verschillende deelen van eenzelfde kristal dikwijls is verbroken. In een zeer pectolietrijken lujaurietporphyr van Wijdhoek (701) zien we dit mineraal weer hoekig tusschen de overige mineralen geklemd of het omsluit poikilitisch de veldspatoïden en aegirien der grondmassa, terwijl veldspaatlijsten er idiomorph begrensd in binnendringen. Vooral met de veldspatoïden is het dikwijts zeefachtig vergroeid. In hetzelfde gesteente zijn beide veldspatoïden door eukoliet en in hoofdzaak sodaliet door de veldspaten omsloten.

De kristallisatie van den pectoliet behoort reeds tot de eigenlijke pneumatolytische periode, waarbij het materiaal voor de gevormde mineralen ten deele door het soms sterk geresorbeerde, reeds gekristalliseerde mengsel werd geleverd. Hij wordt dan ook begeleid door anomalen analciem, spherischen aegirien, albiet en fluoriet.

Uit al het voorgaande blijkt de wisseling der kristallisatievolgorde in deze gesteenten en tevens de groote kristallisatiekracht van sommige mineralen onder bepaalde omstandigheden, waardoor deze zich in een reeds bijna volledig gekristalliseerd gesteente nog in groote kristallen hebben kunnen ontwikkelen. Hiervoor moeten de omstandigheden kort voor den afloop der kristallisatie het gunstigst zijn geweest, omdat dezelfde mineralen reeds dikwijls vroeger in kleine kristallen waren gekristalliseerd. Verder is voor alle gesteenten kenmerkend de groote rijkdom aan pneumatolytische en thermale mineralen; het gloeiverlies is in overeenstemming hiermede steeds zeer aanzienlijk.

Het schijnt dan ook, dat de boven beschreven structuren, bij bepaalde druk- en temperatuurverhoudingen, in een, door zijn rijkdom aan pneumatolytische gassen, dun vloeibaar magma kunnen ontstaan, terwijl de wisselingen in kristallisatievolgorde in hoofdzaak door de mengverhoudingen in het magma worden bepaald.

Zoo is in nephelienrijke gesteenten bij zeer verschillende structuren steeds het eerst uitgekristalliseerde bestanddeel de nephelien, terwijl dit mineraal in nephelienarmere gesteenten na de veldspaten is gekristalliseerd. We zien dit, zoowel in de gesteenten, waar de veldspaat den nephelien, als in die, waar de nephelien den veldspaat poikilitisch omsluit. In lujaurietporphyren van Wijdhoek (701) zijn

de veldspaten zeer rijk aan ingesloten aegiriennaaldjes, terwijl de veldspatoïden ze hoogstens in de uiterste randzone bevatten. Na de kristallisatie der grootere veldspatoïden is, onder gewijzigde omstandigheden, een mozaïek van kleine idiomorphe veldspatoïdkristalletjes gevormd, nog later de aegirien- en molengraaffietkristallen, die de nephelienkristalletjes poikilitisch omsluiten.

Deze gesteenten zijn betrekkelijk nephelienrijk; op een periode van vorming van grootere veldspatoïdkristallen volgde de kristallisatie der grootere veldspaten en kleine aegiriennaaldjes, terwijl de veldspatoïdkristallen nog weinig doorgroeiden. Toen kristalliseerde, waarschijnlijk onder plotseling gewijzigde omstandigheden, de hoofdmassa der veldspatoïden als mozaïek en ten slotte de grootere zeefvormige aegirien- en molengraaffietkristallen.

In de nephelienrijke aegirienamphiboolbiotietnepheliensyenietporphyren, die arm zijn aan donkere mineralen volgde op een periode van kristallisatie van insluitselvrije veldspatoïdkristallen en van weinig veldspaat, de kristallisatie van kleine, gedrongen veldspaatzuiltjes en wat biotiet, terwijl gelijktijdig de grootere nephelienkristallen doorgroeiden en van dit mineraal geen kleine kristallen werden gevormd; dit laatste blijkt uit het voorkomen der zeefvormige nephelienkristallen, die de veldspaatzuiltjes soms alleen in hun randzone omsluiten. De donkere mineralen zijn hier uitsluitend nà de kleurlooze en in groote kristallen gevormd.

In de zeer nephelienrijke aegiriennepheliensyenietporphyren van Olivenfontein 145 kristalliseerde eerst de later sterk geresorbeerde apatiet, daarna kleine kristalletjes van nephelien en sodaliet, daarna grootere kristallen van zeefvormigen nephelien, sodaliet en veldspaat gelijktijdig met de ingesloten fijne aegiriennaaldjes en ten slotte de sporadische zeefvormige aegirienkristallen.

Het is door de late vorming der grootere kristallen, dat in deze gesteenten de kristallisatievolgorde der mineralen gemakkelijker kan worden bestudeerd, dan in hun gelijkkorrelige equivalenten.

Van de zeefvormige kristallen der contactgesteenten en kristallijne schisten onderscheiden de hier beschrevene zich, in verband met hun relatieven ouderdom, door het voorkomen van uitsluitend idiomorphe of afgeronde insluitsels, van de echte phenocristen der porphyrische gesteenten door het ontbreken van een ordening der insluitsels naar de kristallisatiewetten van het omsluitende kristal.

Waar de zeefvormige kristallen doorgaans een fraai-idiomorphe begrenzing vertoonen, blijkt hier tevens de regel, volgens welken de relatieve ouderdom der kristallen in stollingsgesteenten evenredig is met hun idiomorphisme, niet op te gaan.

Scheikunde. De Heer HOLLEMAN biedt eene mededeeling aan van den Heer T. VAN DER LINDEN: *„Over de benzolhexachloriden en hunne afbraak tot trichloorbenzolen”.*

(Mede aangeboden door den Heer HOOGEWERFF.)

Wanneer men benzol met chloor behandelt bij afwezigheid van halogeenoverdragers, vindt er, zooals door vroegere onderzoekingen al bekend is, geen substitutie, doch additie plaats. Uit dit additieproduct is het gelukt twee benzolhexachloriden [1]), met α en β in de literatuur aangeduid, te isoleeren, die beide bij behandeling met alcoholische kali of natron een vloeibaar trichloorbenzol opleveren onder afsplitsing van drie moleculen zoutzuur. Door overvoering in het mononitroproduct werd bewezen, dat dit vloeibare trichloorbenzol het asymmetris. [2]) Bijmenging van isomere trichloorbenzolen werd door geen enkele der oudere onderzoekers gevonden, hoewel MATTHEWS [3]) hiertoe verschillende pogingen deed.

Beschouwt men de formule van zulk een benzolhexachloride, dat op te vatten is als hexachloorhexamethyleen, dan blijkt terstond, dat bij afsplitsing van 3 moleculen HCl de kans op vorming van het symmetrische trichloorbenzol eveneens zeer groot is. De vorming van het vicinale daarentegen lijkt a priori twijfelachtig, aangezien daarvoor afsplitsing van zoutzuur aan meta- of parastandige C-atomen plaats zou moeten vinden. Ontstaat dus werkelijk alleen 1.2.4 trichloorbenzol, zonder bijmenging van isomeren, dan moet dit veroorzaakt worden door bepaalde, niet nader bekende invloeden, die voornamelijk in den bouw van het molecuul zelf, of misschien ook in dien der lichamen, die wellicht bij de afsplitsing als tusschentrappen fungeeren, te zoeken zijn. Het eigenaardige van het geval stijgt bovendien nog, wanneer men bedenkt, dat ook bij de voortgezette invoering van chloor in benzol, tot aan trichloorbenzol, voornamelijk het 1.2.4-isomeer gevormd wordt. Hier echter is de reden, zoo men weet, in de richtkracht der reeds ingetreden chlooratomen te zoeken.

De eerste vraag, die ik mij dientengevolge stelde, was: Welke trichloorbenzolen ontstaan er bij de afbraak der benzolhexachloriden, en in geval van meer dan één, in welke verhouding onstaan zij dan? In de 2e plaats leek het mij interessant toe, na te gaan in hoeverre het β-isomeer zich bij de afbraak verschillend van het α-isomeer gedroeg. Ten 3e heb ik getracht de afsplitsing trapsgewijs te doen

---

1) FARADAY, A. ch. [2] 30.274. MITSCHERLICH, P. 35.370. MEUNIER, A. ch. [6] 10.227. SCHÜPHAUS, Ber. 17.2256. MATTHEWS, Soc. 59.166.

2) Soc. 59. 170.

3) Proc. Chem. Soc. No. 185. 232 (1897).

plaats vinden, voornamelijk met het doel te trachten de mogelijke tusschentrappen, $C_6H_5Cl_5$ en $C_6H_4Cl_4$, te isoleeren. Deze tusschenverbindingen hebben namelijk niet alleen belang voor het inzicht in de bij de afsplitsing optredende invloeden, maar de laatstgenoemde verbinding, $C_6H_4Cl_4$, is bovendien interessant, daar zij het additieproduct van twee atomen chloor aan dichloorbenzol voorstelt, dat volgens HOLLEMAN en BOESEKEN (Kon. Akad. v. Wet. (1910) 535), eveneens den tusschentrap moet vormen bij de verdere chloreering van dichloorbenzol.

Ten slotte stelde ik mij nog de vraag of de splitsing in HCl en trichloorbenzol ook gemakkelijk uit te voeren zou zijn door middel van een weinig $AlCl_3$ of $FeCl_3$, de beide katalysatoren, die bij de halogeneering der benzolkoolwaterstoffen zulke voortreffelijke diensten bewijzen.

De bereiding der benzolhexachloriden.

Ter bereiding der benzolhexachloriden werd gebruik gemaakt van de methode van MATTHEWS (Chem. Soc. 59. 165), waarbij chloor geleid wordt in benzol, dat zich boven een 1 %-ige NaOH-oplossing bevindt. Directe beschijning door het zonlicht versnelt de absorptie van het chloor zeer. Evenals MATTHEWS verkreeg ik eene vaste kristalmassa naast eene zware olie. De olie werd opnieuw met chloor behandeld, absorbeerde echter zeer slecht en zette nagenoeg geen kristallen meer af.

De kristalmassa werd ter scheiding van het α- en β-isomeer aan stoomdistillatie onderworpen. In tegenstelling met MATTHEWS, die deze methode als quantitatief beschouwt, kon ik aantoonen dat ook een weinig van het β-isomeer mee overgaat. Door omkristalliseeren van het overgestoomde uit 80 %-ige ijsazijn verkrijgt men het α-isomeer nu zuiver. Stolpunt 158°.0.

Het in de distillatiekolf achtergeblevene kristalliseert men het best om uit benzol. Men verkrijgt het β-isomeer dan in prachtig diamantglanzende regulaire kristalletjes.

Om eene verklaring te vinden voor het feit, dat MATTHEWS na herhaalde omkristallisatie van het ruwe benzolhexachloride, steeds als smeltpunt 157° (gecorr.) vond, terwijl het toch een mengsel bleef, dat niet te scheiden viel, heb ik van een paar mengsels der beide isomeren de stolpunten waargenomen.

α-isomeer.	1e stolp.	2e stolp.
98 %	156°.4	—
90.1 „	± 170°	155°.4
79.7 „	± 200°	155°.5

De beide isomeren vormen dus een eutecticum bij 155°.5. Van vorming van mengkristallen werd niets bemerkt. Klaarblijkelijk heeft dus MATTHEWS deze eutectische temperatuur steeds als smeltpunt waargenomen. Om dit nog nader aan te toonen heb ik eveneens het ruwe benzolhexachloride eenige malen omgekristalliseerd en daarna het stolpunt bepaald. Het 1e stolpunt lag boven 200°, doch bij 155.°2 werd een scherp 2e stolpunt waargenomen, waarbij nagenoeg de geheele massa vast werd. Het feit, dat de samenstelling van dit eutectische mengsel zoo dicht aan den α-kant ligt en het feit, dat het β-isomeer zoo veel minder oplosbaar is dan het α-, geven te samen de verklaring van MATTHEWS bevinding.

Isoleering van twee nog onbekende benzolhexachloriden.

De naast de kristallen van α- en β-benzolhexachloride in vrij groote hoeveelheid verkregen olie werd door mij aan een nader onderzoek onderworpen. Volgens MATTHEWS (l.c.)is de hoeveelheid olie na herhaalde chloorbehandeling slechts gering en bestaat zij hoofdzakelijk uit gechloreerde benzolen. Mijn uitkomsten zijn hiermee in strijd.

De olie werd onderworpen aan stoomdistillatie. Hierbij ging een aanmerkelijke hoeveelheid van een vloeistof over, die grootendeels bleek te bestaan uit benzol benevens een zeer geringe hoeveelheid mono- en dichloorbenzol. Hooger gechloreerde producten waren hierin niet aanwezig. De stoomdistillatie werd gestaakt zoodra er weinig meer overging. In de distillatiekolf was nu een geleiachtige massa achtergebleven. Hiervan werd het water afgeschonken en de achterblijvende olie werd met ongeveer het dubbele volume ether geschud. Er scheidde zich een fijne witte kristalmassa af. Deze werd afgezogen en smolt onscherp tusschen 140° en 150°. Bij stoomdistillatie daarvan ging een witte kristallijne stof over, die na omkristallisatie uit 80°/₀igen ijsazijn bij 157° smolt en α-$C_6H_6Cl_6$ bleek te zijn. Het residu in de kolf bleek grootendeels te bestaan uit β-$C_6H_6Cl_6$.

De etherische oplossing, boven verkregen, werd op Na_2SO_4 gedroogd, daarna werd de ether afgedistilleerd. Het residu was een bruingele olie, die na eenige dagen staan nagenoeg geheel kristalliseerde. Deze olie, in alcohol opgelost, splitste met alcoholische kali onder warmteontwikkeling momentaan HCl af. Een titratie van het afsplitsbare HCl volgens VOLHARD leverde 93°/₀ van de theoretische waarde, berekend op $C_6H_6Cl_6$. Zij bestond dus grootendeels nog uit benzolhexachloriden. Toen deze olie in een vaste kristalmassa was overgegaan, werd deze met een geringe hoeveelheid alcohol in een mortier

gewreven. Zij ging slechts gedeeltelijk in oplossing en een witte kristallijne stof bleef achter, smeltende tusschen ± 96° en ± 110°. Deze werd opgelost in zoo weinig mogelijk kokende ether. Na bekoeling zette zich een massa mooie ruitvormige kristalletjes af, smeltende bij 110°—113°. De ether werd nu totaal verdampt en het residu uit 80% igen ijsazijn omgekristalliseerd. Er zetten zich breede platte naalden af, die afgezogen werden, terwijl de vloeistof nog warm was.

Deze naalden smolten bij 108°—111° en bleken dezelfde stof te zijn als de boven verkregen ruitvormige. Het residu van deze kristallisatie werd in ether opgelost. Laat men de ether zeer langzaam verdampen, dan zetten zich, naast een massa fijnkristallijne stof, groote ruitvormige kristallen af, die men gemakkelijk door uitzoeken kan isoleeren. De fijnere kristallijne stof bleek hoofdzakelijk weer α-$C_6H_6Cl_6$ te zijn. De ruit- en naaldvormige kristallen werden vereenigd en opnieuw met 80% igen ijsazijn en daarna nog eenige malen uit alcohol omgekristalliseerd. Het smeltpunt was daarna 112°—113°. Stolpunt: 112.°7. Met alcoholische kali splitst de stof reeds in de kou momentaan 3 mol. HCl af:

0.157 gr. stof eischen 16.31 cc. 0.1 n. $AgNO_3$; dit komt overeen met 59.5 mgr. HCl. Ber. op $C_6H_6Cl_6$: 59.1 mgr.

Ter bepaling van het totaal chloorgehalte wendde ik de methode van MARYOTT [1]) aan, die ik nog eenigszins modificeerde en als volgt uitvoerde.

0,1 à 0,2 gr. der stof wordt opgelost in 10 c.c. thiopheenvrije benzol. Hierin brengt men in kleine stukjes 1 à 2 gr. metallisch kalium. Nu laat men onder voortdurend omschudden uit een scheitrechter zeer langzaam 7 c.c. absoluten alcohol toedruppelen; naar de heftigheid der reactie regelt men de snelheid van toedruppeling. Als alle alcohol toegevoegd en alle kalium nagenoeg opgelost is, wordt nog even op het waterbad opgekookt. Men spoelt daarna met water de oplossing in een schaaltje, verwarmt op het waterbad tot alle benzol verdwenen is en titreert volgens VOLHARD. De methode geeft zeer goede resultaten.

0.1245 gr. der stof eischten 25.65 c.c. 0.1 n. $AgNO_3$
Cl. Gev. 73.2 %   Ber. (op $C_6H_6Cl_6$) 73.2 %.

De stof is dus een nieuw, nog onbekend, benzolhexachloride. Naar analogie met de beide andere noem ik het γ-benzolhexachloride. Evenals het α- en β- wordt dit γ-$C_6H_6Cl_6$ bij 100° niet aangegrepen door rookend salpeterzuur of rookend zwavelzuur.

---

1) Amer. Journ. Science [4] 30. 378.

Van de alcoholische oplossing van het residu (zie boven) werd de alcohol afgedampt. De terugblijvende olie werd na lang staan gedeeltelijk vast. Deze kristallen werden afgezogen en door omkristalliseeren uit tetrachloorkoolstof en alcohol werd een kristalfractie verkregen, smeltend bij ± 130°, doch de smelt bevatte dan nog vaste stof, die eerst in de buurt van 170° verdween. Omdat dientengevolge bijmenging van β-$C_6H_6Cl_6$ werd vermoed, werd de stof aan stoomdistillatie onderworpen. Hierbij gingen een paar gram van een stof over, bestaande uit fijne glinsterende plaatjes, die zich in gepolariseerd licht gemakkelijk als tweelingkristallen laten herkennen. Zij smolten eenigszins onscherp bij 129°—132°. Met alcoholische kali worden reeds bij gewone temperatuur momentaan drie moleculen HCl afgesplitst.

0.118 gr. eischen 11.76 c.c. 0.1 n. $AgNO_3$; dit komt overeen met 42.9 mgr. HCl. Berekend op $C_6H_6Cl_6$: 44.4 mgr.

Bepaling totaal chloorgehalte (als boven):

0.100 gr. stof verbruikten 20.65 c.c. 0.1 n. $AgNO_3$

Cl. Gev. 73.3 % Ber. (op $C_6H_6Cl_6$) 73.2 %.

We hebben hier blijkbaar met een tweede, nog onbekend, nieuw isomeer benzolhexachloride te doen, het δ-benzolhexachloride. Dit δ-isomeer is in de meeste oplosmiddelen zeer sterk oplosbaar. Zijn zuivering geschiedt dan ook het beste door stoomdistillatie. Evenals de andere isomeren wordt ook dit niet aangetast door rookend salpeterzuur of rookend zwavelzuur bij 100°.

De afgezogen olie (zie boven) kristalliseerde niet meer. Zij werd gedistilleerd bij zeer laag vacuum en van de hierbij verkregen hoofdfractie werd het afsplitsbare HCl bepaald. Dit bedroeg de voor $C_6H_6Cl_6$ berekende waarde. De olie bestond dus nog grootendeels uit benzolhexachloriden. Het gelukte mij tot nog toe niet hieruit nog verdere producten te isoleeren.

Analyse der verkregen afbraakproducten.

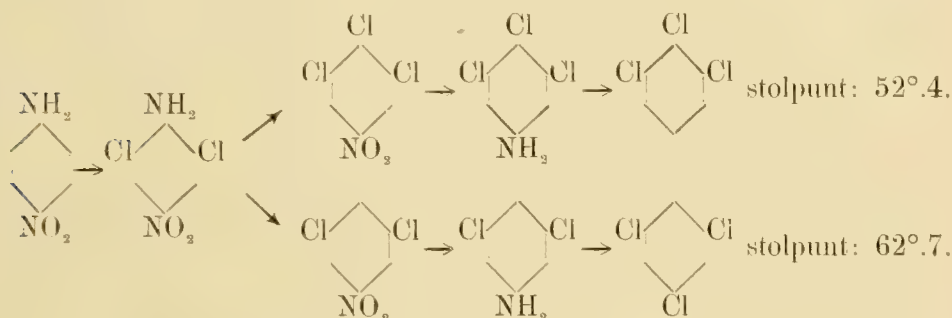
De samenstelling der bij de afbraak der benzolhexachloriden verkregen mengsels van trichloorbenzolen werd bepaald met behulp der methode VAN DER LINDEN [1]). Hiervoor was dus noodig de constructie van de stollijnen, zoowel binaire als ternaire, der zuivere trichloorbenzolen en dientengevolge in de eerste plaats de bereiding der trichloorbenzolen zelf.

Voor de bereiding van het 1.2.4-trichloorbenzol werd uitgegaan van p-dichloorbenzol. Dit werd genitreerd, het nitroproduct geredu-

[1]) Kon. Akad. v. Wet. 18. 751. (1910).

ceerd en vervolgens de NH_2-groep door Cl vervangen. Kookpunt 209°. Stolpunt 16°.6.

De weg, waarlangs het 1.3.5- en het 1.2.3-trichloorbenzol werden bereid, ziet men het best uit onderstaand schema [1]).



Met behulp van deze componenten werden door mij de binaire stollijnen van 1.2.4- en 1.3.5- en van 1.2.4- en 1.2.3-trichloorbenzol bepaald; verder gedeelten van de ternaire lijnen, aangevende de verhouding van 1.2.3 tot 1.3.5, van 1.2.4 tot 1.3.5 en van 1.2.4 tot 1.2.3-trichloorbenzol.

Stolpunten van 1.2.3. *en* 1.2.4-*trichloorbenzol.*

I.

°/₀ 1.2.3.	Beginstolp.	Eindstolp.
100 °/₀	52°.4	—
84.6 ,,	44°.1	—
72.6 ,,	36°.9	—
59.8 ,,	28°.1	—
49.7 ,,	20°.1	+ 2°.6
39.7 ,,	10°.9	—
24.9 ,,	4°.6	+ 2°.7
19.7 ,,	7°.3	—
10.2 ,,	12°.0	—
0 ,,	16°.6	—

Stolpunten van 1.3.5. *en* 1.2.4-*trichloorbenzol.*

II.

°/₀ 1.3.5.	Beginstolp.	Eindstolp.
100 °/₀	62°.7	—
87.1 ,,	55°.1	—
79.1 ,,	50°.4	—

[1]) Zie ook REIDING. Rec. 23. 357. (1904).

68.7 ,,	43°.4	—
59.7 ,,	36°.8	—
49.8 ,,	29°.0	—
40.0 ,,	19°.4	4°.6
31.0 ,,	—	4°.7—4°.8
20.4 ,,	7°.0	4°.8
9.2 ,,	12°.6	—
0.0 ,,	16°.6	—

De 1.2.4-takken der beide stollijnen blijken langs elkaar te vallen. We mogen op deze takken dus de vereenvoudigde stolpuntsmethode voor ternaire mengsels toepassen.

Lijn der 2e stolpunten, aangevende de verhouding van 1.2.3- en 1.3.5-trichloorbenzol: — 1.2.4-trichloorbenzol kristalliseert bij het beginstolpunt uit.

III.

% 1.2.3.	% 1.3.5.	2e stolpunt.
100 %	—	+ 2°.7
89.05 ,,	10.95 %	+ 1°.2
78.9 ,,	21.1 ,,	— 0°.45
70.1 ,,	29.9 ,,	— 2°.2

2e *stolpuntslijn voor* 1.2.4. *en* 1.3.5-*trichloorbenzol.*

IV.

% 1.2.4.	% 1.3.5.	2e stolpunt.
100 %	—	+ 2°.7
90.0 ,,	10.0 %	— 0°.9
78.5 ,,	21.5 ,,	— 4°.7

2e *stolpuntslijn voor* 1.2.4. *en* 1.2.3-*trichloorbenzol.*

V.

% 1.2.4.	% 1.2.3.	2e stolpunt.
100 %	—	+ 4°.8
89.6 ,,	10.4 %	+ 1°.1
74.8 ,,	20.2 ,,	— 2°.8

De afbraak der benzolhexachloriden.

A. Afbraak van α-benzolhexachloride.

5 gr. van het α-isomeer werden in een rondbodem met opstijgenden koeler met 50 cc. absoluten alcohol gekookt. Zoodra alles opgelost was en de vloeistof regelmatig kookte werd overmaat alco-

holische loog toegevoegd en wel zoo, dat het koken der vloeistof niet onderbroken werd. Terstond ontstaat een neerslag van alkalichloride. In geval aethylalcohol was aangewend werd gedurende ½ uur, in geval van methylalcohol gedurende een uur gekookt. Na afloop werd in water uitgegoten, het trichloorbenzol opgenomen in ether en na droging boven natriumsulfaat werd de ether afgedistilleerd. Tenslotte werd het trichloorbenzol gezuiverd door distillatie in vacuo.

Ter contrôle werd deze opwerking van het reactieproduct en de daaropvolgende analyse door middel der stolpunten uitgevoerd aan een kunstmengsel bevattende 74.3 % 1.2.4. ; 20.4 % 1.2.3. en 5.3 % 1.3.5-trichloorbenzol. Dit mengsel werd eveneens ½ uur met alcohol. loog gekookt en vervolgens als boven behandeld. Het 1e en 2e stolpunt bleken resp. te bedragen + 4°.1 en — 0°.8. Uit de lijnen I en III volgt dan voor de samenstelling van het mengsel :

74.1 % 1.2.4., 20.0 % 1.2.3. en 5.9 % 1.3,5-trichloorbenzol.

De nauwkeurigheid der methode laat dus niets te wenschen over.

Bij de proeven 1, 6, 7 en 9 (zie beneden) werd door titrátie volgens Volhard het afgesplitste zoutzuur bepaald. Het bedroeg in alle gevallen juist de waarde, berekend voor de afsplitsing van drie moleculen.

De opbrengst aan trichloorbenzolen bedroeg bij iedere proef omstreeks 80 %, een waarde, die bevredigend kan genoemd worden, gezien de geringe hoeveelheid stof waarmede werd gewerkt.

Onderstaande tabel geeft een overzicht der genomen proeven met de gevonden waarden.

α-$C_6H_6Cl_6$	1.2.4.	1.2.3.	1.3.5.	Temperatuur
1 Aethylalc. kali	77.2 %	16.9 %	5.9 %	80°
2 „ „	75.1 „	17.0 „	7.9 „	80°
3 „ „	75.9 „	17.2 „	6.9 „	40°
4 „ natron	75.9 „	17.6 „	6.5 „	80°
5 Methylalc. kali	76.4 „	16.5 „	7.1 „	67°
6 „ natron	76.1 „	16.3 „	7.6 „	67°
7 Pyridine	86.8 „	3.2 „	10.0 „	117°
8 „	86.8 „	7.1 „	6.1 „	117°
9 Chinoline	84.8 „	6.7 „	8.5 „	110°-120°

Bij de proeven met pyridine werden 5 gr. α-isomeer gedurende 1 uur met 50 cc. pyridine gekookt, terwijl bij gebruik van chinoline, eveneens 5 gr. op 50 cc., gedurende ± 10 uur op 110°—120° verhit moest worden om de afsplitsing totaal te doen zijn. Ter neutralisatie van het basische oplosmiddel werd vervolgens in verdund salpeterzuur uitgegoten.

Bij beschouwing van bovenstaande tabel blijkt

1°. dat niet alleen 1.2.4-trichloorbenzol bij de afbraak van benzolhexachloride ontstaat, zooals de oudere onderzoekers aangeven, doch eveneens de beide andere isomeren.

2°. De temperatuur, bij welke de afsplitsing wordt uitgevoerd, heeft geen merkbaren invloed (zie proef 1 en 3) op de verhouding der gevormde isomeren.

3°. Het maakt geen merkbaar verschil of men in het zoutzuurafsplitsende agens de kali door natron of de aethylalcohol door methylalcohol vervangt (proeven 1, 4, 5 en 6).

4°. Een sterk ingrijpende verandering in het HCl-afsplitsende agens en tevens in het medium, waarin de reactie verloopt, heeft een vrij aanzienlijke verschuiving in de verhouding, waarin de drie isomeren ontstaan, ten gevolge. De chemische analogie van pyridine en chinoline uit zich in het feit, dat beide in nagenoeg dezelfde verhouding de isomere trichloorbenzolen leveren (proeven 7, 8 en 9).

5°. Het hoogere gehalte aan 1.2.4-trichloorbenzol bij de proeven met pyridine en chinoline ontstaat ten koste van het vicinale, terwijl het gehalte aan symmetrisch trichloorbenzol bij alle proeven nagenoeg hetzelfde is.

B. Afbraak van β-benzolhexachloride.

De afbraak van het β-isomeer en de opwerking van het reactieproduct geschiedde geheel als bij het α-isomeer met dit verschil, dat hier de stof in plaats van $^1/_2$ uur gedurende 4 uur met overmaat alcoholische loog werd gekookt. Door titratie werd het afgesplitste zoutzuur bepaald; het bedroeg juist de waarde, berekend voor 3 moleculen.

β-$C_6H_6Cl_6$	1.2.4.	1.2.3.	1.3.5.	Temperatuur
Aethylalc. kali	86.4 %	5.3 %	8.3 %	80°

De afbraak van β-benzolhexachloride met alcoholische kali levert dus eene andere verhouding der trichloorbenzolen dan die van het α-isomeer, wat ook te verwachten was. Vergelijkt men nu echter

deze waarden, gevonden voor het β-isomeer met die, welke bij het α-isomeer verkregen werden, als de afsplitsing werd uitgevoerd met pyridine of chinoline, dan ziet men een merkwaardige overeenstemming. Direct dringt de vraag zich op of we hier alleen met een toeval te maken hebben òf dat mogelijkerwijze in pyridine en chinoline zich het α-isomeer in het β-isomeer omzet alvorens zoutzuur af te splitsen. Om dit uit te maken werd het gedrag van het β-isomeer tegenover pyridine onderzocht.

0.510 gr. β-$C_6H_6Cl_6$ werd met 5 à 6 c.c. pyridine gedurende 1 uur gekookt. Daarna werd aangezuurd met verdund salpeterzuur en het afgesplitste zoutzuur getitreerd. Gevonden : 8.8 mgr. Berek. : 192 mgr. Ontleed β-$C_6H_6Cl_6$ dus ± 5%.

Hieruit blijkt dus dat het β-isomeer zeer lastig zijn zoutzuur aan pyridine afstaat, zoodat bovenstaande onderstelling niet opgaat en we dus met een toevallige overeenstemming te maken hebben.

C. Afbraak van γ-benzolhexachloride.

De afbraak van γ-benzolhexachloride en de opwerking der producten geschiedde geheel als bij het α-isomeer.

γ-$C_6H_6Cl_6$	1.2.4.	1.2.3.	1.3.5.	Temperatuur
Aethylalc. kali	82.4%	4.7%	12.9%	80°

Ook hier ontstaan dus weer alle drie isomeren, maar weer in een eenigszins andere verhouding dan bij de vorige benzolhexachloriden.

Het δ-benzolhexachloride had ik in te geringe hoeveelheid in handen om er eene quantitatieve splitsing mee uit te voeren.

Aangezien alle tot nu toe aangewende zoutzuur onttrekkende middelen stoffen van sterk basisch karakter waren heb ik getracht de splitsing uit te voeren met behulp van een geringe hoeveelheid $AlCl_3$ of $FeCl_3$. Als oplosmiddel bij deze proeven werd tetrachloorkoolstof aangewend. Zoowel met $AlCl_3$ als met $FeCl_3$ werden het α-, het β- en het γ-isomeer in tetrachloorkoolstofoplossing gedurende 3 uur gekookt. Er trad nagenoeg geen HCl-ontwikkeling op en bij indamping van de tetrachloorkoolstof kristalliseerden de benzolhexachloriden onveranderd uit.

Poging tot trapsgewijze afsplitsing.

5 gr. α-$C_6H_6Cl_6$ werd opgelost in 150 cc. methylalcohol en bij kookhitte werd zooveel methylalcoh. natron toegevoegd als noodig was

ter afsplitsing van één molecuul HCl. Na eenigen tijd koken werd de methylalcohol gedeeltelijk afgedistilleerd. Bij bekoeling zette zich uit de oplossing onveranderd α-$C_6H_6Cl_6$ af, smeltende bij 157°.

Dezelfde proef werd herhaald met aethylalcohol en aethylalcoh. kali. Hier werd eveneens onveranderd α-$C_6H_6Cl_6$ teruggekregen.

Een analoge proef, uitgevoerd met het β-isomeer, leverde eveneens weer onveranderd β-isomeer op. Eveneens werden bij twee dergelijke proeven met het α- en het γ-isomeer, doch nu in de kou, deze isomeren grootendeels onveranderd teruggevonden.

Het gelukte dus niet de afsplitsing trapsgewijs te doen verloopen, steeds worden drie moleculen HCl tegelijk afgesplitst.

Nader bewijs voor het ontstaan van 1.2.3- *en* 1.3.5-*trichloorbenzol bij de afbraak.*

De samenstelling der reactieproducten werd uit de eerste en tweede stolpunten afgeleid. Hierbij werd dus stilzwijgend aangenomen, dat de mengsels alleen uit trichloorbenzolen bestonden en dus de verlaging der stolpunten alleen aan 1.2.3- en 1.3.5-trichloorbenzol te wijten was. Door gefractioneerde distillatie der reactiemengsels en refractometrisch onderzoek van de eerst- en de laatst overgaande druppels kon dan ook duidelijk vastgesteld worden, dat vreemde bijmengsels afwezig waren. Toch leek het mij niet ondienstig ook langs zuiver chemischen weg de aanwezigheid van 1.2.3- en 1.3.5-trichloorbenzol vast te stellen, aangezien dit tot op heden alleen voor het 1.2.4-isomeer was geschied.

170 gr. ruw benzolhexachloride werd met methylalcoholische kali gekookt. Het hierbij ontstane trichloorbenzol werd aan gefractioneerde distillatie onderworpen om te trachten een gedeeltelijke scheiding der isomeren te verkrijgen. Dit mislukte echter volkomen. Nu werd het trichloorbenzol door schudden met rookend zwavelzuur bij gewone temperatuur op de schudmachine overgevoerd in sulfozuur, aangezien de barytzouten der sulfozuren der trichloorbenzolen nog al in kristalvorm verschillen. Het Ba-zout van 1.2.4-trichloorbenzolsulfozuur kristalliseert in lange, zijdeglanzende naalden, moeilijk oplosbaar in water. Het Ba-zout van het 1.2.3-trichloorbenzolsulfozuur kristalliseert in kleine, glinsterende 6-zijdige plaatjes, terwijl het Ba-zout van 1.3.5-trichloorbenzolsulfozuur in veel grootere, rozetvormig gegroepeerde platen kristalliseert. Ook deze beide zouten zijn moeilijk oplosbaar in water. — Nadat al het trichloorbenzol in oplossing was gegaan, werd uitgegoten in water en geneutraliseerd met $BaCO_3$. Door herhaald uitkoken werden de Ba-zouten der sulfozuren uitgetrokken en aan een gefractioneerde kristallisatie onderworpen. De eerste

kristalfracties bestonden uit de lange zijdeglanzende naalden van het Ba-zout van 1.2.4-trichloorbenzolsulfozuur. Bij verdere indamping echter kristalliseerden naast de lange naalden de kleine 6-zijdige plaatjes van het Ba-zout van 1.2.3-trichloorbenzolsulfozuur. Kristallen van het Ba-zout van 1.3.5-trichloorbenzolsulfozuur konden aldus niet herkend worden. De laatstverkregen kristalfractie, nagenoeg alleen uit bladerige kristallen bestaande, werd overgevoerd in het vrije sulfozuur en dit werd gedurende eenige uren op ± 260° verhit. Een geringe hoeveelheid van een vaste stof sublimeerde nu in lange naalden in de afvoerbuis. Het smeltpunt dezer kristallen bedroeg 63°, en gemengd met 1.3.5-trichloorbenzol smolten ze bij 63°—64°. Het was dus symmetrisch trichloorbenzol.

Bespreking.

De benzolhexachloriden zijn stereoisomeren met de experimenteele formule $C_6H_6Cl_6$. Hoe echter de ruimtestructuur voor ieder der isomeren zal zijn, daarover verkeeren wij totaal in het duister. Wel zijn door MATTHEWS [1]) aan de hand van de benzolformule van SACHSE [2]) en later van die van COLLIE [3]) stereoformules opgesteld voor α- en β-benzolhexachloride, waarbij aan het α-isomeer een soort transformule, aan het β-isomeer een soort cis-formule werd toegekend, maar daar het ontstaan van deze formules uit bovengenoemde benzolformules tevens eischt, dat er slechts twee en niet meer benzolhexachloriden mogelijk zijn, zoo dragen deze opvattingen, na het isoleeren van nieuwe bezolhexachloriden, hare veroordeeling in zich zelf.

Een beter inzicht leveren de opvattingen van WERNER [4]), volgens welke er acht isomere benzolhexachloriden mogelijk zijn. De stereoisomerie wordt hier veroorzaakt door verschillende rangschikking der H- en Cl-atomen aan den onder- of bovenkant van het platte vlak, waarin zich de zes koolstofatomen bevinden. Met welke dezer acht stereoformules ieder der vier nu bekende benzolhexachloriden correspondeert, is vooralsnog absoluut niet uit te maken, zoodat het toekennen van de namen cis- of trans- aan een der benzolhexachloriden alleen verwarrend kan werken en dientengevolge te verwerpen is.

Wat de afbraak der benzolhexachloriden betreft, valt direct op, dat als hoofdproduct steeds het asymmetrische trichloorbenzol ontstaat. Beschouwen we de voor allen geldende vlakke structuurformule

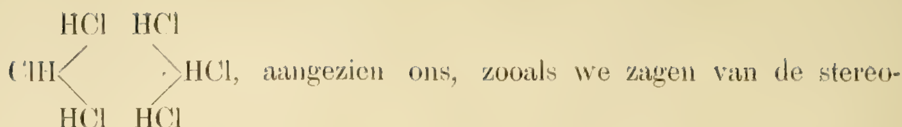
---

[1]) Soc. 61. 111 (1892). Proc. Chem. Soc. N°. 185. 232 (1897).

[2]) Ber. 23. 1363.

[3]) Proc. Chem. Soc. N°. 182. 143 (1897).

[4]) Lehrbuch d. Stereochemie. pag. 155.



aangezien ons, zooals we zagen van de stereoformules niets naders bekend is, en gaan we de mogelijkheden van HCl-afsplitsing na, aannemende dat de afsplitsing hoofdzakelijk plaats vindt aan twee naast elkaar staande C-atomen — eene aanname, die vrijwel gerechtvaardigd schijnt naar analogie van hetgeen bijna steeds bij aliphatische verbindingen geschiedt — dan kan een ieder zich gemakkelijk overtuigen, dat de mogelijkheid van vorming voor het 1.2.4-trichloorbenzol verreweg het grootst is. Daarnaast echter heeft ook het symmetrische nog een flinke kans van ontstaan. De vorming van het vicinale daarentegen is onmogelijk, wanneer de HCl-afsplitsing alleen aan de naast elkaar staande C-atomen plaats zou vinden. Waar dus de afbraak tot 17 °/₀ aan vicinaal product heeft opgeleverd, moeten we concludeeren tot eene aanmerkelijke afsplitsing aan niet aan elkaar grenzende C-atomen, hetzij dan op meta- of para-plaatsen staande.

Zooals reeds vroeger is opgemerkt, ontstaat ook bij de overvoering der dichloorbenzolen in trichloorbenzol als hoofdproduct het asymmetrische. Ongelukkigerwijze is deze overvoering slechts gebrekkig onderzocht. Er bestaan namelijk slechts twee onderzoekingen over, een van Mouneyrat en Pouret [1]), die een mengsel van meta- en paradichloorbenzol chloreerden en ongeveer gelijke hoeveelheden asymmetrisch en symmetrisch en slechts zeer weinig vicinaal trichloorbenzol beweren te hebben gevonden, en een onderzoek van Cohen en Hartley [2]), die zuiver ortho- en zuiver meta-dichloorbenzol chloreerden en in beide gevallen alleen 1.2.4-trichloorbenzol vonden. Kwantitatief onderzoek ontbreekt geheel, zoodat een nadere vergelijking van de samenstelling van mijn afbraakproducten met die der door opbouw verkregen trichloorbenzolen helaas niet mogelijk is. Dat deze vergelijking misschien niet van eenig belang ontbloot kan zijn, moge een aanduiding vinden in het feit, dat zoowel bij de vorming van trichloorbenzol uit dichloorbenzol als bij die uit benzolhexachloride het trichloorbenzol in laatste instantie uit hetzelfde hypothetische tusschenproduct geacht wordt te ontstaan.

Organ. Chem. Univ. Lab.

Amsterdam, Sept. 1911.

---

1) C. R. 127. 1028.

2) Soc. 87. 1363.

Scheikunde. De Heer HOLLEMAN biedt namens den Heer A. SMITS een mededeeling aan: *„De toepassing van de nieuwe theorie der allotropie op het stelsel zwavel"*.

(Mede aangeboden door den Heer VAN DER WAALS.)

Degenen die zich tot heden met het zwavelprobleem hebben bezig gehouden, hebben zich het pseudostelsel steeds binair gedacht d.w.z. men heeft zich voorgesteld, dat men hier met twee pseudo-componenten of twee molecuulsoorten te doen had, die zich in elkaar kunnen omzetten en waarvan de eene soort aanleiding geeft tot de vorming van de bekende gekristalliseerde modificaties, de monokline en de rhombische zwavel, terwijl de andere de amorfe zwavel zou leveren, zoo genoemd, omdat het tot heden nog niet gelukte dezen vorm van zwavel tot kristallisatie te brengen.

Hoewel bovengenoemde opvatting m. i. niet juist is, wil ik toch beginnen met de zwavel als een pseudobinair stelsel te behandelen

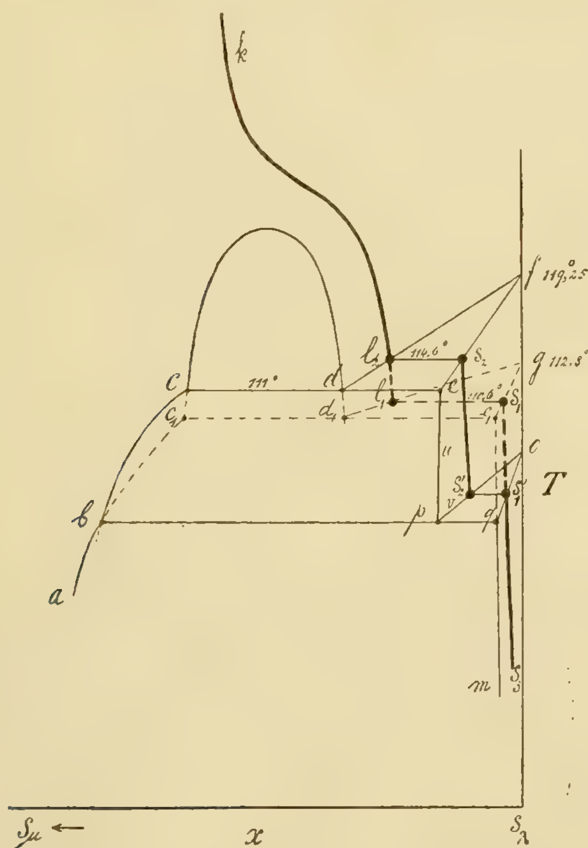


Fig. 1.

en te laten zien, hoe de samenhang tusschen de evenwichten in het pseudobinaire en het unaire stelsel zou moeten zijn, om de waargenomen verschijnselen te verklaren; vooral daar dan des te meer het rationeele van de pseudoternaire opvatting in het oog springt.

De *TX*-fig. waartoe wij dan geraken is in Fig. 1 schematisch weer gegeven.

De lijnen fd_2 en gl_1 zijn de smeltlijnen van de monokline en de rhombische zwavel, waarvan men de eerste bij 111° en 4 °/₀ S_μ het ontmenggebied heeft laten ontmoeten, omdat men meende, dat van af dit gehalte aan S_μ het stolpunt bij toevoeging van nog meer S_μ niet meer veranderde.

In deze teekening is hetzelfde aangenomen, en in verband daarmede ontmoet de metastabiele smeltlijn van de rhombische modificatie het metastabiele ontmenggebied bij d_1.

Daar in overeenstemming met de theorie mengkristallen moesten worden aangenomen, waarop, zooals ik reeds aantoonde, ook eenige experimenteele gegevens wijzen, zijn bij de smeltlijnen de daarbij behoorende mengkristallijnen fe en ge_1 geteekend.

Het bestaan van de laatste mengkristallijn, die bij e_1 met een knik overgaat in de lijn e_1m, brengt de noodzakelijkheid met zich mede, dat van het overgangspunt O twee mengkristallijnen uitgaan, die omlaag loopen, daar het overgangspunt, zooals door mij in gemeenschap met Dr. de Leeuw werd gevonden en ook door Dr. van Klooster [1]) geconstateerd is, bij toename van het S_μ-gehalte daalt. Daar waar de onderste, de rhombische mengkristallijn oq de andere rhombische mengkristallijn e_1m ontmoet, wordt deze laatste lijn stabiel. Het punt q geeft dus aan een stabiele rhombische mengkristalphase die met de monokline mengkristalphase p en tevens met de vloeistof b koëxisteert.

De monokline mengkristalphase moet dus eveneens met de vloeistof b koëxisteeren en daar het punt b het snijpunt is van de smeltlijnen der monokline en rhombische zwavel moet genoemde monokline mengkristalphase op de lijn ep gelegen zijn of m. a. w. de mengkristallijnen eu en or ontmoeten elkaar in p. Beneden het driephasen evenwicht bpq zijn in het pseudobinaire stelsel de rhombische mengkristallen qm in evenwicht met de vloeistoffen langs ba.

Het is nu niet moeilijk in te zien hoe het verband tusschen de pseudobinaire en unaire evenwichten zijn moet, of m. a. w. hoe in deze teekening de lijnen voor het innerlijk evenwicht moeten worden aangebracht.

---

[1]) Zie mededeeling Kruyt Chemisch Weekblad **34**, 647 (1911).

Van S_3 gaat de lijn voor het innerlijk evenwicht in de monokline zwavel uit, en van S_1 die voor het innerlijk evenwicht in de rhombische modificatie.

Boven 95.°45, het unaire overgangspunt, is de monokline modificatie stabiel, daar beneden de rhombische. Bij de temperatuur van 95.°45 moet de eerste lijn, die van S_2 uitgaat, de monokline de mengkristallijn $o\,p$, en de tweede lijn die in S_1 begint de rhombische mengkristallijn $o\,q$ snijden, zoodat S_2' en S_1' twee koëxisteerende vaste phasen zijn die in innerlijk evenwicht verkeeren, en waarvan de eene monoklien en de andere rhombisch is.

Beneden dit unaire overgangspunt is de rhombische modificatie stabiel, waarvan de innerlijke evenwichten door de lijn $S'_{.}\ S_3$ aangegeven worden.

Nu is echter de hier gegeven TX-figuur volgens de nieuwe opvatting onlogisch, want hier moest ter verklaring der waargenomen verschijnselen worden aangenomen dat de zuivere pseudokomponent S, een overgangspunt bezit en de theorie der allotropie zegt, dat het overgangsverschijnsel ontmenging in den vasten toestand beteekent. Bij de fosfor kon ook bij de pseudo-*binaire* opvatting van het stelsel het overgangsverschijnsel overeenkomstig de nieuwe opvatting worden aangegeven, doch daar dit bij de zwavel niet mogelijk is, zijn wij gedwongen *Fig.* 1 te verwerpen en het stelsel zwavel *pseudoternair* op te vatten, zooals dit in Fig. 2 is gedaan.

In de T, X-voorstelling die op mijn aanwijzingen door Dr. DE LEEUW is geteekend, zijn de drie pseudokomponenten met S_R, S_M en S_μ. aangeduid. Verder zijn voor de drie pseudobinaire stelsels smeltfiguren aangenomen, die in de drie zijvlakken van het driezijdig prisma aangegeven zijn.

In de pseudobinaire stelsels $S_M + S_\mu$ en $S_R + S_\mu$ is een ontmenggebied aangenomen, dat met de smeltlijn van S_M resp. S_R in kontakt komt. [1])

De eenige komplikatie die de pseudoternaire figuur vertoont is juist in deze ontmoeting gelegen. Gaan wij van het driephasenevenwicht tusschen de monokline mengkristalphase en de twee vloeistoflagen in het stelsel $S_M + S_\mu$ uit, welk evenwicht wordt aangegeven door de punten f, g, l, dan zien wij dat dit driephasenevenwicht door toevoeging van S_R in temperatuur wordt verlaagd tot dat de eutectische lijn cg_2 is bereikt. Bij deze ontmoeting zijn de vloei-

[1]) Toen deze mededeeling reeds geschreven was, is door mij in samenwerking met Dr. DE LEEUW gevonden, dat het onderstelde ontmenggebied niet bestaat, zoodat dit uit de Fig. 1 en 2 moet worden weggedacht.

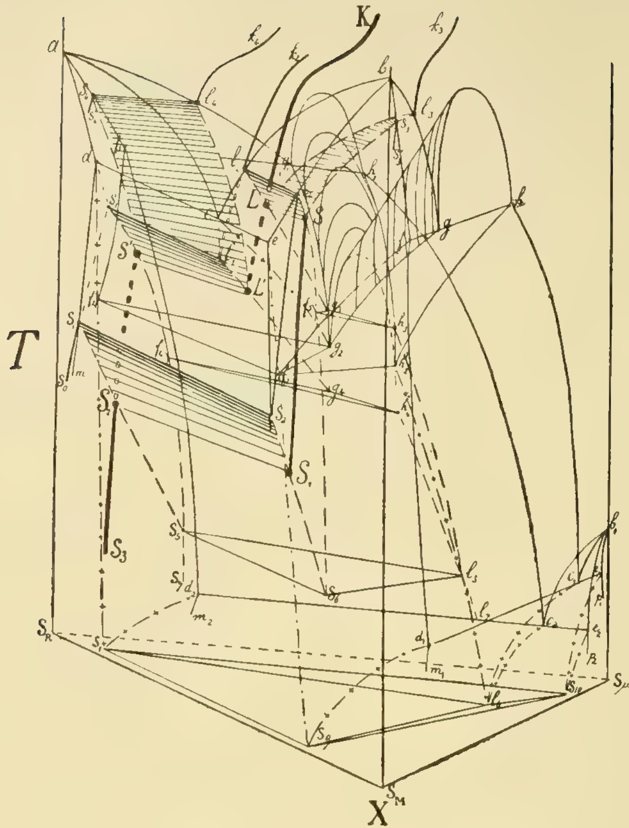


Fig. 2.

stoflagen ook verzadigd aan de rhombische mengkristalphase, en er treedt een, bij constanten druk, nonvariant vierphasenevenwicht op tusschen de twee mengkristalphasen f_2 en f'_2 en de twee vloeistoflagen g_2 en h_2. Het is duidelijk dat wij hetzelfde vierphasenevenwicht tusschen de rhombische mengkristalphase en de twee vloeistoflagen in het vlak voor $S_R + S_\mu$ krijgen aangegeven door f_1 g_1 h_1 en zoo zien wij dus dat de eutectische lijn die bij g_2 het ontmenggebied ontmoet, op h_2 overspringt, om van daar haar weg te vervolgen tot het ternaire eutecticum aangegeven door l_6.

Na deze uiteenzetting kunnen wij overgaan tot de bespreking van de lijnen voor de verschillende innerlijke evenwichten.

De lijn kl_2 in het vlak voor $S_R + S_M$ geeft de innerlijke vloeistofevenwichten in dit pseudobinaire stelsel aan; l_2 en S_2 zijn de vloeibare en vaste phasen die bij de unaire smeltemperatuur met elkaar koëxisteeren; van het punt S_2 gaat de lijn voor de vaste innerlijke evenwichten uit die in S_2' de mengkristallijn van het pseudobinaire stelsel ontmoet, zoodat daar ter plaatse bij unair gedrag het overgangspunt in het stelsel $S_R + S_M$ optreedt. Naast S_2' ontstaat

dan S_1' en beneden de overgangstemperatuur beweegt zich dan de vaste phase, die in innerlijk evenwicht verkeert, langs de lijn $S_1' S_0$.

Hier is dus ondersteld, dat in het pseudobinaire stelsel $S_R + S_M$ een overgangspunt optreedt, maar niet tusschen de zuivere pseudokomponenten, maar tusschen twee mengkristalphasen, waarvan de eene rhombisch en de andere monoklien is.

Vóórdat wij verder gaan zij er hier nog op gewezen, dat de punten l_1 en S_1 het metastabiele unaire smeltpunt voorstellen, en dat, zooals reeds vroeger werd aangegeven, van het punt S_1 de lijn uitgaat voor de innerlijke evenwichten in de rhombische modificatie die eerst beneden het overgangspunt stabiel wordt.

In de overige twee pseudobinaire stelsels zijn eveneens de vloeibare en vaste phasen aangegeven die in innerlijk evenwicht verkeeren, maar overgangspunten behoefden in deze stelsels niet aangenomen te worden.

De vraag die nu allereerst beantwoord moest worden was deze: „wat zullen wij krijgen wanneer wij aan het stelsel $S_R + S_M$, dat voortdurend in innerlijk evenwicht gedacht wordt, S_a toevoegen van welke stof wij voor een oogenblik onderstellen, dat zij zich niet in rhombische of monokline zwavel kan transformeeren en zich dus als een ware komponent bedraagt.

Nemen wij nu het eenvoudigste geval, dan zal door toevoeging van S_μ het stabiele unaire smeltevenwicht in temperatuur verlaagd worden, zoodat over het smeltvlak en over het mengkristalvlak van S_M lijnen te trekken zijn, uitgaande van l_2 resp. van S_2, welke de vloeibare en vaste phasen aangeven, die bij innerlijk evenwicht tusschen S_R en S_M koëxisteeren, wanneer het S_μ -gehalte toeneemt. Hetzelfde geldt voor het metastabiele unaire smeltevenwicht, ook hier krijgen wij twee lijnen die van l_1 en S_1 uitgaan en over het metastabiele deel van het smeltvlak resp. mengkristalvlak van S_R loopen. En ten slotte krijgen wij iets dergelijks bij het overgangsevenwicht. Wordt ook dit door toevoeging van S_μ verlaagd, dan zullen van de punten S_1' en S_2' lijnen uitgaan die over de mengkristalvlakken van S_R en S_M loopen.

Denken wij ons nu het geval, dat er steeds innerlijk evenwicht heerscht tusschen S_M en S_μ en dat S_R zich als ware component gedraagt of m. a. w., zich niet transformeert, dan nemen wij hier aan, dat ook het unaire smeltevenwicht, door de punten l_3 en S_3 aangegeven, door toevoeging van S_R wordt verlaagd, zoodat van deze punten l_3 en S_3 lijnen zullen uitgaan loopende over het smeltvlak en het mengkristalvlak van S_M.

Daar waar nu de vloeistoflijnen die van l_2 en l_3 uitgaan elkaar ontmoeten zullen wij een stollende vloeistof hebben, waarin de drie

pseudo-komponenten met elkaar in innerlijk evenwicht zijn, zoodat dit punt, in de teekening door **L** aangegeven, het vloeistofpunt van het stabiele unaire pseudoternaire smeltevenwicht is, terwijl het snijpunt van de lijnen die van S_2 en S_3 uitgaan, de in innerlijk evenwicht verkeerende monokline zwavel aangeeft, die bij de unaire smelttemperatuur met de vloeistof **L** koëxisteert. Dit punt is aangeduid met **S**.

Op dezelfde wijze vinden wij dat **L′** en **S′** de vloeistof en vaste phase aangeven die in het metastabiele unaire smeltpunt van de rhombische zwavel met elkaar in evenwicht zijn.

Evenals nu van **L** de lijn uitgaat voor de innerlijke evenwichten die bij hoogere temperaturen in de vloeibare phase bestaan, zoo vangt bij **S** de lijn aan voor de innerlijke evenwichten in de vaste monokline zwavel, en deze lijn loopt bij temperatuurdaling naar kleinere gehalten aan S_μ. Hetzelfde geldt t.o.v. de lijn voor de metastabiele innerlijke evenwichten in de vaste rhombische zwavel die bij **S′** aanvangt.

Wanneer nu zoo als hier geteekend is een ontmoeting van deze lijnen en het overgangsvlak plaats heeft, wil dit zeggen, dat in het unaire pseudo-ternaire stelsel een overgangspunt optreedt. De monokline mengkristalphase $\mathbf{S}_1$ zet zich bij warmte-ontwikkeling om in de rhombische mengkristalphase $\mathbf{S}_2$, en wanneer deze omzetting is voltooid daalt de temperatuur bij verdere warmte-onttrekking, en de rhombische zwavel beweegt zich bij innerlijk evenwicht langs de lijn $\mathbf{S}_2\,\mathbf{S}_3$ welke het verlengde is van $\mathbf{S}'\mathbf{S}_2$.

Dat het verloop van deze lijnen voor de in innerlijk evenwicht verkeerende vaste stof in overeenstemming is met de waarneming is gemakkelijk in te zien.

Het feit dat bv. de rhombische zwavel bij een hoogere temperatuur smelt naarmate zij van een lagere temperatuur snel wordt opgewarmd laat zich bij deze voorstelling even goed verklaren als bij die door Fig. 1 aangegeven, want naarmate wij van een lager punt op de lijn $\mathbf{S}_2\,\mathbf{S}_3$ uitgaan zullen wij bij snel opwarmen of het smeltvlak $\mathbf{S}'\mathbf{L}'S_4 l_4$ of het smeltvlak $\mathbf{S}'\mathbf{L}'\ S_1 l_1$ bij een hoogere temperatuur bereiken.

Ten slotte zij er hier nog op gewezen, dat, wanneer wij aannemen dat S_R en S_M steeds in innerlijk evenwicht verkeeren en S_μ zich als ware component gedraagt, zich voor dit geval nog meer uit de teekening laat afleiden dan tot hier werd besproken.

De vloeistoflijn van het smeltvlak, dat van $l_2 S_2$ uitgaat, zal dan het ontmenggebied bij g_3 ontmoeten, en er zal een tweede vloeistof h_3 optreden. Met de twee vloeistoflagen zal de vaste stof f_3 koexis-

teeren, zoodat hier een driephasen evenwicht heerscht, dat bij den konstant gedachten druk nonvariant is.

Bij warmtteonttrekking zet g_3 zich om in $f_3 + h_3$ en het smeltvlak zal bij lagere temperaturen gevormd worden door de lijn f_3S_6 voor de vaste phasen, en door de lijn h_3l_5 voor de vloeibare phasen.

Iets analoogs valt op te merken t. o. v. het smeltvlak dat van S_1l_1 uitgaat. De vloeistoflijn van dit vlak ontmoet het metastabiele deel van het ontmenggebied, dat op het vlak voor $S_R + S_\mu$ aanvangt, zoodat wij ook hier een driephasen evenwicht krijgen dat metastabiel is en aangegeven wordt door $f_4g_4h_4$.

Beneden deze driephasen-temperatuur wordt het metastabiele smeltvlak aangegeven door de lijnen die van f_4 en h_4 naar lagere temperaturen loopen. Snijden nu de vloeistoflijnen elkaar, zooals hier is aangenomen, dan wil dit zeggen, dat in dit snijpunt een vloeistof gelegen is die zoowel met monokline als met rhombische mengkristallen koëxisteert. Hieruit volgt, dat ook deze mengkristalphasen met elkaar in evenwicht zijn en dat deze dus op het overgangsvlak gelegen moeten zijn.

De drie koëxisteerende phasen worden dus, zooals onmiddellijk duidelijk is, gevonden door de ontmoeting van de twee smeltvlakken en het overgangsvlak. Van de twee smeltvlakken ontmoeten elkaar de vloeistoflijnen; dit geeft het punt l_5 en het overgangsvlak ontmoet van elk der smeltvlakken de lijn voor de vaste phase en zoo vinden wij de punten S_5 en S_6.

Zoo krijgen wij dus een tweede stabiel driephasenevenwicht, maar nu tusschen rhombische en monokline mengkristallen en een vloeistof; de temperatuur van dit driephasenevenwicht zouden wij de door S_μ verlaagde overgangstemperatuur kunnen noemen.

Bij warmteonttrekking heeft de transformatie $S_6 \rightarrow S_5 + l_5$ plaats d.w.z. de monokline mengkristallen verdwijnen en het vroeger metastabiele tweephasenevenwicht tusschen rhombische mengkristallen en vloeistof wordt nu stabiel.

Hoewel de pseudokomponenten S_R en S_M niet onder alle omstandigheden steeds in innerlijk evenwicht zullen zijn, en S_μ zich nooit als ware komponent gedraagt, toch kan, zooals later blijken zal, de hier gegeven beschouwing van dit geval zijn nut hebben.

Opmerking. De lezers zullen misschien reeds hebben ingezien, dat de nieuwe theorie der allotropie voor het eerst een rationeele verklaring geeft van den door Ostwald gevonden regel, dat bij het optreden van een nieuwe phase de metastabiele toestand het eerst

ontstaat. In eén afzonderlijke mededeeling hoop ik later daarop terug te komen.

Anorganisch Chemisch Laboratorium
der Universiteit.

Amsterdam, September 1911.

Dierkunde. De Heer Max Weber biedt eene mededeeling aan van den Heer N. H. Swellengrebel: „*Pleistophora gigantea Thélohan een parasiet van Crenilabrus melops.*"

(Mede aangeboden door den Heer L. Bolk).

1. *Inleiding.*

Onder de neosporidien onderscheiden zich de microsporidien door hunne sporen die kleiner zijn dan die der verwante myxosporidien en niet zulke duidelijke poolkapsels en pooldraden bezitten als de sporen der laatste groep.

Volgens Minchin (1903) verdeelt men de microsporidien in:

1. *Polysporogenea* waarbij de trophozoiet (i.e. de vegetatieve generatie) vele pansporoblasten vormt die elk vele sporen bevatten.

2. *Oligosporogenea* waarbij de trophozoiet zich in zijn geheel of gedeeltelijk tot één pansporoblast vervormt. Elke pansporoblast bevat 4, 8 of vele sporen.

De parasiet dien ik hier nader wensch te beschrijven heeft de volgende ontwikkelingsgeschiedenis; Eén- of méérkernige trophozoieten vindt men in het bindweefsel van de huid en op het mesenterium van Crenilabrus melops. Na encysteering vormen de trophozoieten door opeenvolgende deelingen een ongelijk aantal sporoblasten, die elk twee kernen bevatten. Deze sporoblasten worden tot sporen door de vorming van een dikken wand. De sporen zijn één- of tweekernig, zonder iets, dat wijst op het bestaan van een poolkapsel met pooldraad.

Thélohan (1895) heeft een microsporidium, *Glugea gigantea*, beschreven, dat voorkwam in de buikholte van *Crenilabrus melops*. Hij heeft de ontwikkeling van dezen parasiet niet kunnen nagaan, maar verklaart slechts dat de pooldraad met geen der bekende hulpmiddelen in de sporen aan te toonen was. Het is moeilijk uit te maken of de hier beschreven parasiet dezelfde is als die van Thélohan, maar daar in beiden geen poolkapsel voorkomt en ze denzelfden gastheer hebben, in welken volgens Auerbach (1910) geen ander microsporidium leeft, is het wel waarschijnlijk dat beide parasieten identiek zijn. Het microsporidium dat ik hier wensch te beschrijven is echter geen Glugea, omdat de trophozoiet direct in een

pansporoblast overgaat en een ongelijk aantal sporen vormt; het behoort dus tot het geslacht *Pleistophora* en ik stel voor het *Pleistophora gigantea* te noemen. Is *P. Gigantea* identiek met *Glugea gigantea*, dan moet deze laatste naam vervallen, zoo niet dan blijven beide naast elkaar bestaan. Het zal echter wel onmogelijk zijn uit te maken of die identiteit al dan niet bestaat. Daarvoor is THÉLOHAN'S beschrijving te onvolledig.

2. *Materiaal en methoden.*

De verschillende stadiën van de ontwikkeling van *P. gigantea* werden in een groot gezwel gevonden gelegen aan de buikzijde van den kop en den thorax van *Crenilabrus melops*. Het gezwel strekte zich uit van de achterzijde der kieuwdeksels, langs de borstvinnen tot aan de buikvin. Het gezwel werd veroorzaakt door hypertrophie van het bindweefsel; het vertoonde geen neiging tot infiltratie, de kieuwen en de organen van mond en buikholte waren er niet door aangedaan evenmin de deelen van het skelet; het was een zuivere uitgroeiing van de huid. Het gezwel was zoo zwaar dat de visch in het water zijn evenwicht niet wist te bewaren.

Deelen van de peripherie en het centrum van het gezwel werden gefixeerd in sublimaat-alcohol van SCHAUDINN, na wassching in water, alcohol en Jood-alcohol, harding in absolute alcohol en insmelting in parafine werden coupes van 3—5 μ. dikte gemaakt, die met haematoxyline van EHRLICH, DELAFIELD of HEIDENHAIN of met GIEMSA'S vloeistof gekleurd werden. Voor het aantoonen van pooldraden werden sporen uit het levende dier onderzocht. Met geen der ge-



Fig. 1.



Fig. 2.

bruikte reagentia (kali en natronloog, zwavelzuur, zoutzuur, salpeterzuur, methylalcohol, aether, jodiumwater, gedistilleerd water) was het mogelijk in de sporen pooldraden tot uitstooting te brengen.

3. *De ontwikkelingscyclus van Pleistophora gigantea.*

De jongste stadiën van de ontwikkeling van den parasiet, die ik kon vinden, zijn één- of meer-cellige plasmaklompjes, 9.8—11.2 μ lang en 4.6—6.3 μ breed, gelegen tusschen het bindweefsel van het gezwel (fig. 1). Deze cellen schijnen zich door schizogonie te vermenigvuldigen, stadiën als die van fig. 1, schijnen daar tenminste op te wijzen; ze zijn elk door een dunne membraan omgeven. Deze cellen vertegenwoordigen blijkbaar de vegetatieve stadiën der ontwikkeling, het zijn de trophozoieten. Aanvankelijk zijn de cellen geheel diffuus tusschen de bindweefsel-fibrillen verspreid. Later leggen ze zich in kleinere of grootere groepen aaneen (fig. 2); en

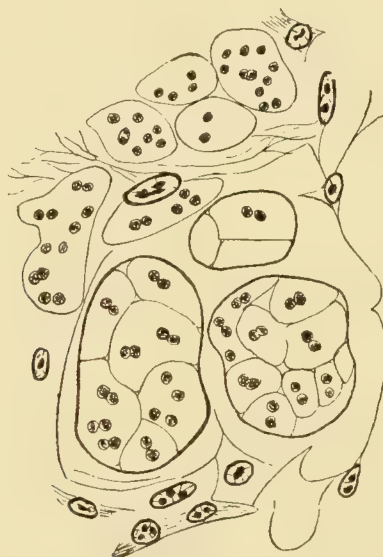


Fig. 3.

omgeven zich tenslotte met een membraan (fig. 3) die hoewel nog zeer dun, toch dikker is dan die der afzonderlijke individuen.

In de individuen die zich tot groepen aaneengesloten hebben en door een cystenwand omgeven zijn (de pansporablasten), plaatsen zich de kernen in groepen van telkens twee kernen. Dit geschiedt doordat de kernen zich deelen en de deelstukken tegen elkander aan blijven liggen. De geëncysteerde individuen vallen nu in een aantal kleinere cellen uiteen (fig. 4—5) die elk twee kernen bevatten, dicht

bij elkaar gelegen. De vorming dier cellen (de sporoblasten) geschiedt niet door schizogonie der oorspronkelijke geëncysteerde individuen, deze zonderen door knopvorming telkens een deel van hun protoplasma van de hoofdcel af en daarmee tevens een van de groepen van twee kernen.

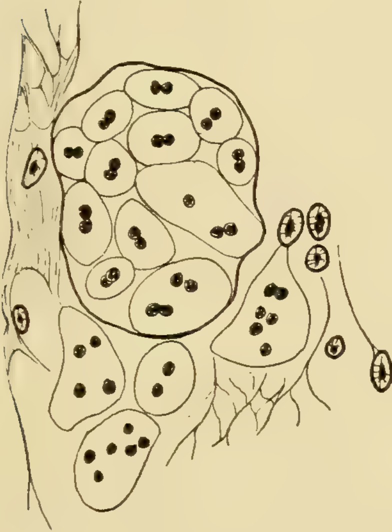


Fig. 4.



Fig. 5.

De zoo gevormde cysten die de tweekernige sporoblasten bevatten, zijn van zeer verschillende grootte. De kleinste hebben een diameter

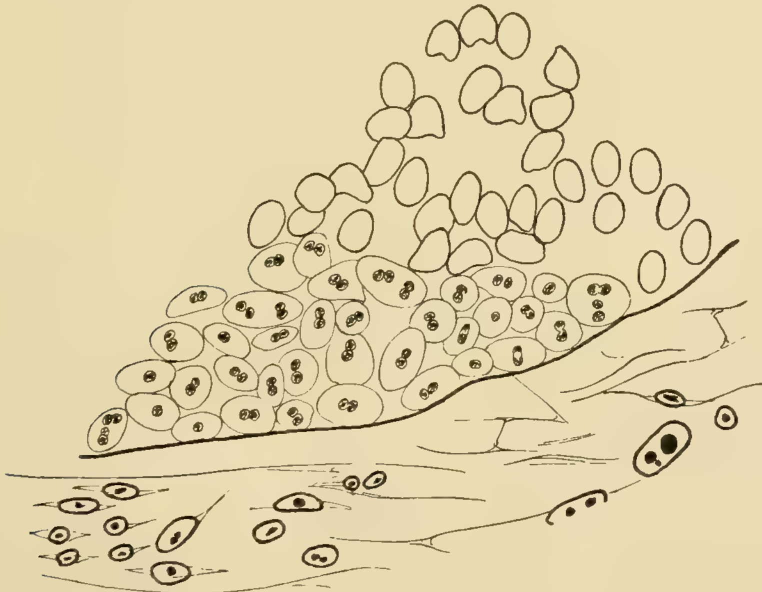


Fig. 6.

van 11—49 μ, de grootste die meestal slechts rijpe sporen bevatten en alleen aan de peripherie nog een laag sporoblasten vertoonen, (Fig. 6 stelt een deel van de peripherie van zulk een cyste voor) kunnen 0.49 bij 0.36 m.M. tot 1.44 bij 3.82 mM. groot worden en zelfs nog grooter afmetingen bereiken.

De sporoblasten, i. e. de tweekernige ronde cellen, gaan door vorming van een dikken wand in de eigenlijke sporen over (fig. 7) die



Fig. 7.

ook tweekernig zijn. Naast de tweekernige sporen vindt men er echter ook met een enkelvoudige maar groote kern, zoodat de vooronderstelling voor de hand ligt, dat deze laatste door versmelting der beide sporoblastkernen ontstaat. Ware dit het geval, dan zouden wij in dit verschijnsel een autogamie moeten zien. De sporen zijn 5—6 μ lang en 4—5 μ breed. Behalve de enkelvoudige of dubbele kern zijn in het plasma geen organellen z.a. poolkapsels e.d. waar te nemen, wel echter vindt men in en naast de kern soms chromatoïde korrels die uit *volutine* blijken te bestaan.

Zooals reeds opgemerkt werd, zijn de zoo gevormde sporen in kleinere of grootere cysten vereenigd. Daarnaast vindt men echter sporen die diffuus tusschen het bindweefsel verspreid liggen. Het is waarschijnlijk dat deze sporen uit trophozoieten ontstaan zijn die niet tot groepen vereenigd en door een cystenwand omgeven waren. Daar ik echter nooit het ontstaan van deze diffuus verspreide sporen in bijzonderheden kon waarnemen, kan ik hieromtrent geen zekerheid geven.

De reactie van het weefsel van den gastheer tegen den ingedrongen parasiet is zeer ongelijk. Kleine weinig kernen bevattende geïsoleerd gelegen individuen vindt men soms door dichte lagen van kernrijk bindweefsel omgeven. Om grooter aggregaties van kernrijke trophozoieten vindt men veel minder krachtige bindweef-

selwoekering en om de grootere cysten vindt men slechts kernarm bindweefsel. Dáár waar sporen diffuus tusschen het bindweefsel verspreid liggen, vindt men niet zelden veelkernige reuzencellen. Ze bevatten 2--15 kernen en bereiken een grootte van 28—43 μ.

Soms vindt men een groote cyste omgeven door vele kleinere cysten; dit verschijnsel moet waarschijnlijk als een secundaire infectie, waarvan de groote cyste de primaire haard is, worden opgevat.

Het is mij een aangename plicht aan Dr. KERBERT, Directeur van het Kon. Zoöl. Genootschap „Natura Artis Magistra" mijn dank te brengen voor zijn vriendelijkheid mij het materiaal voor dit onderzoek ter beschikking te stellen.

VERKLARING DER FIGUREN.

Fig. 1. Trophozoieten in diffuse infiltratie (bindweefsel-kernen tusschen de parasieten).
Fig. 2. De tropozoieten leggen zich in hoopjes aaneen
Fig. 3. Encysteering van hoopjes trophozoieten.
Fig. 4. Pansporoblasten vallen in sporoblasten uiteen.
Fig. 5. Kleine cysten met sporoblasten, pansporoblasten en sporen.
Fig. 6. Peripherie van een groote cyste met sporoblasten en sporen (in fig. 5 en 6 zijn alleen de omtrekken der sporen geteekend).
Fig. 7. Rijpe sporen.

De figuren zijn met de camera van Zeiss geteekend: fig. 1—6 met olie immersie 2 m.m. ocul. 4; fig. 7 met ocul 18.

GECITEERDE LITERATUUR.

AUERBACH (1910). Die Cnidosporidien. Leipzig, W. KLINKHARDT.

MINCHIN (1903). Sporozoa. Ray Lankester's treatise on zoology. Part 1 fasc. II. p. 297.

THÉLOHAN (1895). Recherches sur les myxosporidies. Bulletin scientifique de la France et de la Belgique Vol XXVI. p. 100.

Natuurkunde. — De Heer H. A. LORENTZ biedt eene mededeeling aan van den Heer L. S. ORNSTEIN: *„Entropie en waarschijnlijkheid"*.

(Mede aangeboden door den Heer KAMERLINGH ONNES).

EINSTEIN [1]) heeft de waarschijnlijkheid van een toestand gedefinieerd op een wijze waarbij hij zich vrij maakt van speciale onderstellingen omtrent den bouw der stelsels, waarop hij zijne beschouwingen toepast. De logarithme van de door hem gedefinieerde waarschijnlijkheid,

1) Ann. der Phys. Bd 33, 1910, p. 1276.

W, stelt hij dan evenredig met de entropie, zoodat dus indien $d\varepsilon$ het energie-verschil tusschen twee toestanden is en dA de arbeid voorstelt die door het stelsel wordt verricht, indien het van den eenen naar den anderen toestand overgaat, gelden zal

$$d\eta = \frac{R}{N} d \log W = \frac{d\varepsilon + dA}{T},$$

R is de gasconstante en N het aantal molekulen van een grammolekuul. De redeneering echter waardoor hij tot de genoemde evenredigheid van η en $\frac{R}{N} \log W$ komt is misschien niet volkomen bewijzend; daar hij er eenerzijds van uitgaat dat een systeem alle bij gegeven energie mogelijke toestanden achtereenvolgens doorloopt, en anderzijds tegelijk onderstelt dat $log\ W$ gelijk de thermodynamische entropie *steeds* naar een maximum streeft.

Met behulp der statistische mechanica kan men (zoowel met behulp der kanonische als door gebruik te maken van de microkanonische ensembles) het verband van entropie en waarschijnlijkheid aangeven; zij het dan ook onder véél minder algemeene onderstellingen dan de door Einstein gebruikte.

Ik wil trachten dit in deze mededeeling aan te toonen.

1. Wij beschouwen één stelsel, dat een zeer groot aantal (s) graden van vrijheid bezit. En wij onderstellen dat de toestandsveranderingen in dit stelsel door de vergelijkingen van Hamilton kunnen worden beschreven. De waarneming zal ons niet de s algemeene coördinaten (q) en de s momenten (p) leeren kennen doch wij zullen er kennis door krijgen van zekere (bijv. meetkundige) grootheden A. Laten wij onderstellen dat wij k grootheden kunnen onderscheiden. Het getal k is klein ten opzichte van $2s$. Wij zullen deze grootheden door $A_1 \cdot\ A_\varkappa \ldots A_k$ aanduiden [1]).

Aan een door de $2s$ waarden der coördinaten en momenten gegeven toestand beantwoordt een volkomen bepaald stel der waarden $A_1 \ldots A_\varkappa \ldots A_k$; omgekeerd echter zal aan een bepaald stel waarden der grootheden $A_\varkappa$ nog een zeer groot aantal systemen, met zeer verschillende waarden der p's en q's beantwoorden.

Bovendien moeten wij ook nog onderstellen dat de waarden der

---

1) De grootheden A kunnen meetkundige grootheden zijn, doch ook de dichtheden in gegeven gebieden; grootheden die de deformatie bepalen, zullen in bepaalde gevallen optreden, in andere gevallen zijn het weer thermische grootheden die op deelen van het systeem betrekking hebben, die voor de waarneming toegankelijk zijn, en die gezegd kunnen worden het systeem te karakteriseeren.

grootheden $A_\varkappa$ met matige nauwkeurigheid waarneembaar zijn, zoodat de systemen waarvoor $A_\varkappa$ ligt tusschen

$$A_\varkappa - \frac{\Delta A_\varkappa}{2} \text{ en } A_\varkappa + \frac{\Delta A_\varkappa}{2}$$

voor de waarneming niet te onderscheiden zijn. De grootheden $\Delta A_\varkappa$ leggen wij (in verband met de gegeven nauwkeurigheid onzer metingen) eens voor al vast; $\Delta A_\varkappa$ zal klein zijn.

Een stelsel waarvoor de $A_\varkappa$'s tusschen de genoemde grenzen liggen zullen wij het systeem $A_1 \ldots A_\varkappa \ldots A_k$ noemen.

Ter vereenvoudiging zullen wij onderstellen dat de grootheden $A_\varkappa$ alleen van de algemeene coordinaten afhangen [2]).

Het gebied der $2s$-dimensionale ruimte waar men op de gewone wijze het systeem kan voorstellen, is in de configuratie uitgebreidheid (waar de coordinaten de veranderlijken zijn) en in de momenten of snelheids-uitgebreidheid te splitsen. Het deel der configuratie uitgebreidheid waar de systemen liggen waarvoor $A_\varkappa$ tusschen $A_\varkappa$ en $A_\varkappa + dA_\varkappa$ ligt zal ik door

$$\chi(A_1 \ldots A_\varkappa \ldots A_k)\, dA_1 \ldots dA_\varkappa \ldots dA_k$$

of kortweg door

$$\chi dA_1 \ldots dA_\varkappa \ldots dA_k$$

voorstellen.

Verder voeren wij nog de onderstelling in dat de potentieele energie ε_q van een systeem van gegeven A-waarde, door de $A_\varkappa$'s volkomen bepaald is; dit is natuurlijk slechts bij benadering juist, daar ε_q van de coordinaten afhangt, die voor systemen van dezelfde A-waarde nog verschillen kunnen vertoonen. De potentieele energie stellen wij door

$$\varepsilon_q(A_1 \ldots A_\varkappa \ldots A_k, a_1 \ldots a_n)$$

voor. De grootheden $a_1 \ldots a_n$ duiden parameters aan waarvan de potentieele energie ook nog kan afhangen. Dezelfde parameters kunnen ook in de functie χ optreden.

Tenslotte zou men nog kunnen onderstellen dat er tusschen de grootheden $A_\varkappa$ betrekkingen bestaan, stel bijv. b ($b < k$) van den vorm

$$f(A_1 \ldots A_\varkappa \ldots A_k) = 0$$

Indien dit het geval is kunnen wij echter steeds $k-b$ nieuwe grootheden A invoeren die geheel onafhankelijk van elkaar varieeren

---

[2]) Het kost intusschen geen moeite de gegeven beschouwing uit te breiden tot gevallen waar dit niet het geval is en waar de $A_\varkappa$'s dus ook thermische grootheden kunnen zijn.

kunnen, wij zullen dus thans onderstellen dat de beschouwde $A_\varkappa$ reeds dadelijk onafhankelijk zijn [1]).

2. Wij beschouwen nu een mikro-kanonisch ensemble waarvan de energie tusschen ε en $\varepsilon + d\varepsilon$ ligt en dat uit de boven beschreven systemen is opgebouwd. Het deel der phasen-uitgebreidheid van dit ensemble waar de grootheden $A_\varkappa$ tusschen $A_\varkappa$ en $A_\varkappa - dA_\varkappa$ liggen, zal ik door $\Omega(A_1 \, . \, . \, A_\varkappa \, . \, . \, A_k)$ voorstellen. De waarde van Ω is (verg. Gibbs Stat. Mech. p. 95 form 335) uit te drukken door de vergelijking

$$\Omega(A_1 \, . \, . A_\varkappa \, . \, . \, . \, A_k) = C \left\{(\varepsilon - \varepsilon_q \, (A_1 \, . \, . \, A_\varkappa \, . \, . \, A_k)\right\}^{\frac{s}{2}-1}$$
$$\chi \, . \, dA_1 \, . \, . \, dA_\varkappa \, . \, . \, dA_k \, d\varepsilon \, ;$$

C is een bepaalde numerieke constante die voor ons doel geen belang heeft. De grootheden $A_\varkappa$ moeten zoodanig zijn, dat $\varepsilon_q \leqq \varepsilon$ is.

Wij kunnen nu allereerst de vraag stellen voor welke waarden der grootheden $A_\varkappa$, Ω een maximum is, d. w. z. welke waarden der $A_\varkappa$'s komen in een maximum gebied voor.

Daarvoor vinden wij, op de gewone wijze te werk gaande, de betrekkingen

$$-\left(\frac{s}{2} - 1\right)\frac{1}{\varepsilon - \varepsilon_q \, (A_1 \, . \, . \, A_\varkappa \, . \, . \, A_k)}\frac{\partial \varepsilon_q}{\partial A_\varkappa} + \frac{1}{\chi}\frac{\partial \chi}{\partial A_\varkappa} = 0$$

$\varkappa$ van 1 tot k. De grootheid $\varepsilon - \varepsilon_q \, (A_1 \, . \, . \, A_\varkappa \, . \, . \, A_k)$ is de kinetische energie (ε_p) van het maximale systeem, deze is gelijk Gibbs bewees evenredig met de absolute temperatuur en kan zoo wij deze door T voorstellen door

$$\frac{s}{2}\frac{R}{N}T$$

worden uitgedrukt. Verwaarloozen we, daar toch s zeer groot is, 1 tegenover $\frac{s}{2}$ zoo vinden wij als condities waaronder Ω maximum is

$$-\frac{N}{RT}\frac{\partial \varepsilon_q}{\partial A_k} + \frac{1}{\chi}\frac{\partial \chi}{\partial A_k} = 0.$$

Verder moet ook nog $d^2 \, log \, \Omega < 0$ zijn, dit voert tot een aantal betrekkingen van den vorm

---

[1]) Dit behoeft geenszins steeds het geval te zijn zelfs als men grootheden kiest die zich als het ware vanzelf aanbieden, bv. tusschen de plaatselijke dichtheden in vaststaande volume elementen van een gas bestaat een betrekking. In de practijk zal men in den regel de betrekkingen niet gebruiken om $A_\varkappa$'s te elimineeren, doch zal men de methode der onbepaalde coefficienten toepassen. Ook ongelijkheden kunnen als betrekkingen optreden. Onze eerste onderstelling brengt mede dat wij mogen aannemen dat aan de genoemde betrekkingen exact voldoen moet worden.

$$-\frac{s-2}{2}\frac{1}{\varepsilon_p{}^2}\left(\frac{d\varepsilon_q}{\partial A_\varkappa}\right)^2-\frac{s-2}{2\varepsilon_p}\frac{d^2\varepsilon_q}{\partial A^2}$$

$$-\frac{1}{\chi^2}\left(\frac{d\chi}{\partial A_\varkappa}\right)^2+\frac{1}{\chi}\frac{d^2\chi}{\partial A_\varkappa{}^2}<0,$$

$\varkappa$ van 1 tot k; terwijl verder nog een aantal betrekkingen optreden waarin ook de differentiaal-quotienten $\frac{d^2}{\partial A_\varkappa \partial A_\mu}$ een rol spelen.

De complicatie, die het optreden van deze grootheden medebrengt, kan men vermijden door de $A_\varkappa$'s door een lineaire substitutie door andere grootheden te vervangen zoodanig dat de genoemde differentiaal quotienten verdwijnen. Ik zal voor de $A_\varkappa$'s dergelijke grootheden ingevoerd denken, doch voortgaan deze door $A_\varkappa$ voor te stellen, terwijl door $A_{\varkappa_0}$ de waarde van $A_\varkappa$ in het maximale systeem zal worden aangeduid.

3. Het gebied Ω_Δ waarin die systemen liggen, waarvoor $A_\varkappa$ tusschen

$$A_{\varkappa_0}+\xi \text{ en } A_{\varkappa_0}+\xi_\varkappa+d\xi_\varkappa \text{ etc.}$$

ligt, kan nu gemakkelijk berekend worden; we vinden er voor

$$\Omega_\Delta=\Omega_0 e^{\frac{1}{2}\sum\limits_1^k p_\varkappa \xi_\varkappa{}^2} d\xi_1 \, .\, . \, d\xi_\varkappa \, . \, d\xi_k d\varepsilon$$

hierin is

$$\Omega_0=C\chi(A_{10}\, .\, .\, A_{\varkappa_0}\, .\, .\, A_{k_0})(\varepsilon-\varepsilon_q)^{\frac{s}{2}-1}$$

en

$$p_\varkappa=-\frac{N}{RT\varepsilon_{p_0}}\left(\frac{\partial\varepsilon_q}{\partial A_\varkappa}\right)^2-\frac{N}{RT}\frac{\partial^2\varepsilon_q}{\partial A_\varkappa{}^2}-\frac{1}{\chi^2}\left(\frac{\partial\chi}{\partial A_\varkappa}\right)^2+\frac{1}{\chi}\frac{\partial^2\chi}{\partial A_\varkappa{}^2}.$$

De gevonden uitdrukking kan dienst doen om het geheele volume der phasen-uitgebreidheid van het schilvormig gebied waar de energie tusschen de gegeven grenzen ligt, te bepalen. Daartoe moeten overal de waarden van de $A_\varkappa$'s gesommeerd worden, die met de gegeven energie vereenigbaar zijn. We kunnen echter naar de ξ_k's gerust van $-\infty$ tot $+\infty$ integreeren, daar de waarden der $\xi_\varkappa$'s die belangrijk van 0 afwijken slechts zeer kleine bijdragen leveren. Op deze wijze te werk gaande vindt men voor de grootte van het genoemde gebied, waarvoor wij met GIBBS $e^\varphi d\varepsilon$ of $\frac{\partial V}{\partial\varepsilon}d\varepsilon$ schrijven,

$$\frac{\partial V}{\partial\varepsilon}d\varepsilon=e^\varphi d\varepsilon=\frac{C\Omega_0}{(p_1\, .\, .\, p_\varkappa\, .\, .\, p_k)^{1/2}}d\varepsilon,$$

C is weder een voor ons belanglooze, doch bepaalde getallenfactor

Met behulp van de gevonden uitdrukking kunnen wij de waarde

van de functie $V(\varepsilon)$ aangeven, die de grootte van het gebied der phaseuitgebreidheid aanduidt, waar de energie der voorgestelde systemen kleiner dan ε is. We vinden er voor

$$V = C' \int_{\varepsilon(V=0)}^{\varepsilon} \frac{\chi(A_{10} .. A_{\varkappa_0} .. A_{k_0})}{\sqrt{(p_1 \cdots p_\varkappa \cdots p_\varkappa)}} (\varepsilon - \varepsilon_q(A_1 / .. A_{\varkappa_0} .. A_k))^{\frac{s}{2}-1} d\varepsilon .$$

Deze integraal is gemakkelijk te bepalen voor het geval dat de waarden der A, die Ω maximum maken, niet van ε afhankelijk zijn. Dan is $\varepsilon(V=0) = \varepsilon_q(A_{10} . A_{\varkappa_0} . A_{k_0})$. Wij zullen onderstellen dat dit het geval is.[1]) Men vindt nu

$$V = C' \frac{\chi(A_{10} . A_{\varkappa_0} . A_{k_0})}{\sqrt{(p_1 \cdots p \cdot \cdot p_k)}} \frac{2}{s} (\varepsilon - \varepsilon_q(A_{10} . A_{\varkappa_0} .. A_{k_0})^{\frac{s}{2}}$$

Doch ook in het algemeen geldt dezelfde betrekking.

We hebben, daar dan $A_\varkappa 0$ van ε afhangt

$$\frac{V}{c} = \int_{\varepsilon(V=0)}^{\varepsilon} (\varepsilon - \varepsilon_q(A_{10} .. A_{\varkappa_0} .. A_{q_0})^{\frac{s}{2}-1} \chi(A_{10} .. A_{\varkappa_0} .. A_{k_0}) \, d\varepsilon$$

$$= \frac{2}{s} (\varepsilon - \varepsilon_q(.. A_{\varkappa_0} ..))^{\frac{s}{2}} \chi(A_{\varkappa_0}) \Big|_{\varepsilon(V=0)}^{\varepsilon} + \int_{\varepsilon(V=0)}^{\varepsilon} (\varepsilon - \varepsilon_q(.. A_{\varkappa_0}))^{\frac{s}{2}-1} \chi(.. A_\varkappa ..) \sum_1^k \left\{ \frac{\partial \varepsilon_q}{\partial A_{\varkappa_0}} \frac{\partial A_{\varkappa_0}}{\partial \varepsilon} \right\} d\varepsilon$$

$$- \frac{2}{s} \int_{\varepsilon(V=0)}^{\varepsilon} (\varepsilon - \varepsilon_q(A_{\varkappa_0}))^{\frac{s}{2}-1} \sum_1^k \frac{\partial \chi}{\partial A_{\varkappa_0}} \frac{\partial A_{\varkappa_0}}{\partial \varepsilon} d\varepsilon.$$

Combineert men de integralen dan heeft men

$$\frac{2}{s} \int_{\varepsilon(V=0)}^{\varepsilon} (\varepsilon - \varepsilon_q(A_{\varkappa_0}))^{\frac{s}{2}} \chi(A_{\varkappa_0}) \left\{ \sum_1^k \left(\frac{s}{2(\varepsilon - \varepsilon_{q_0})} \frac{\partial \varepsilon_q}{\partial A_\varkappa} - \frac{1}{\chi} \frac{\partial \chi}{\partial A_{\varkappa_0}} \right) \frac{\partial A_{\varkappa_0}}{\partial \varepsilon} \right) d\varepsilon.$$

Deze integralen zijn term voor term 0. Verder is daar ε_p essentieel positief is aan de grens $\varepsilon(V=0)$ is $= \varepsilon_q$, we krijgen dus

$$V = \frac{2}{s} C (\varepsilon - \varepsilon_q(A_{\varkappa_0}))^{\frac{s}{2}} \chi(A_{\varkappa_0})$$

waarbij $A_{\varkappa_0}$ de op de energie ε betrekking hebbende waarde heeft. Wel is bij dit bewijs van $\sqrt{p_\varkappa ...}$ afgezien doch de invloed dezer

[1]) Voor het geval van een gasvormig stelsel geldt dit bijv.

factoren is gering, ze wijken steeds weinig van 1 af vergeleken met de deelen die wij beschouwden.

4. GIBBS heeft aangetoond dat *log* V in eigenschappen met de entropie overeenstemt. Heeft men twee microkanonische ensembles wier energie $\Delta\varepsilon$ verschilt en waarvan de parameters Δa verschillen dan is n.l.

$$e^{-\varphi}\, V \,\Delta \log V = \Delta\varepsilon + \overline{A}|\,\Delta a \text{ [1]} \quad \ldots\ldots \quad (I)$$

[1] Voor het beschouwde geval kan men, ook zonder GIBBS' algemeene beschouwingswijze toe te passen, bewijzen dat $\frac{\varepsilon_p}{2s}$ met de temperatuur analoog is, en ook de juistheid van de betrekking (I) kan iets eenvoudiger aangetoond worden dan bij GIBBS geschiedt.

Laten wij ons voorstellen dat wij twee systemen als het boven beschouwde hebben, die energie kunnen uitwisselen doch die als geheel beschouwd van de buitenwereld afgesloten zijn. Stel dat het eene s_1 het tweede s_2 graden van vrijheid bezit, terwijl de energie van het eerste door ε_1 die van het tweede door ε_2 moge worden aangeduid. Daar de totale energie constant is, geldt dus dat

$$\varepsilon_1 + \varepsilon_2 = \varepsilon$$

Voor de grootheid φ_{12} van het geheele stelsel heeft men gelijk GIBBS heeft aangetoond (l.c. p. 98 form. 316) en gelijk men ook gemakkelijk inziet

$$e^{\varphi_{12}} = \int e^{\varphi_1 + \varphi_2}\, d\varepsilon_2$$

Wanneer wij nu de waarde van $\chi(\Lambda_{10} .. \Lambda_{\varkappa_0}, \Lambda_{\varkappa 1})$, waarbij de $\Lambda_\varkappa$ hun maximale waarde voor de energie ε hebben, door $\chi(\Lambda_{\varkappa_0}\varepsilon)$ voorstellen, en wij bij het eerste systeem $\varkappa$ parameters $\Lambda_\varkappa$, bij het tweede systeem n parameters λ_ν onderscheiden, krijgen wij de betrekking

$$e^{\varphi_{12}} = \int (\varepsilon_1 - \varepsilon_{q_1})^{\frac{s_1}{2}-1} \chi_1(\Lambda, \varepsilon_1)(\varepsilon_1 - \varepsilon_{q_2})^{\frac{s_2}{2}-1}$$

$$\chi_2(\lambda_\nu \varepsilon_2)\, d\varepsilon_2 .$$

Maximaal zal nu dat systeem voorkomen dat tot deze integraal een maximale bijdrage levert. Vragen wij dus voor welke waarde der energie ε_1 en ε_2 de logarithme van den geïntegreerden term maximum is, terwijl $\varepsilon_1 + \varepsilon_2$ = constant is, dan vinden wij

$$\left(\frac{s_1}{2} - 1\right)\frac{1}{\varepsilon_1 - \varepsilon_{q1}}\, d\varepsilon_1 + \left(\frac{s_2}{2} - 1\right)\frac{1}{\varepsilon_2 - \varepsilon_{q2}}\, d\varepsilon_2 +$$

$$\sum_1^k \left(-\left(\frac{s_1}{2} - 1\right)\frac{\partial\varepsilon_{q1}}{\partial A_{k_0}} + \frac{1}{\chi_1}\frac{\partial\chi_1}{\partial A_{k_0}}\right)\frac{dA_{k_0}}{d\varepsilon_1}\, d\varepsilon_1 +$$

$$\sum_1^n \left(-\left(\frac{s_2}{2} - 1\right)\frac{d\varepsilon_{q_0}}{\partial\lambda_{\nu_0}} + \frac{1}{\chi_2}\frac{d\chi_2}{\partial\lambda_{\nu_0}}\right)\frac{\partial\lambda_{\nu_0}}{\partial\varepsilon_2}\, d\varepsilon_2$$

terwijl $\delta\varepsilon_1 + \delta_2 = 0$ moet zijn.

De sommen in de eerste voorwaarde zijn 0 wegens de condities die wij in (2)

waarin $\overline{A}_\varepsilon$ het gemiddelde in het ensemble is volgens den parameter a door het systeem uitgeoefend. Hij gaf aan dat $e^{-\varphi}\,V$ in eigen-

voor elk der systemen afgeleid hebben. We vinden dus dat voor het maximale stelsel geldt

$$\frac{s_1-2}{2(\varepsilon_1-\varepsilon_{q1})}=\frac{s_2-2}{2(\varepsilon_2-\varepsilon_{q2})}=\mu$$

of

$$\frac{\varepsilon_{p1}}{s_1}=\frac{\varepsilon_{p2}}{s_2}$$

d. w. z. dat systeem heeft de grootste waarschijnlijkheid waarvoor de kinetische energien der deel-systemen zich als het aantal der vrijheidsgraden verhouden. De aequipartitie der energie geldt dus in het meest voorkomende stelsel.

Indien men de stelsels splitst zal dus hun inhoud van kinetische energie op het oogenblik der splitsing met groote waarschijnlijkheid aan de stelling der aequipartitie voldoen. Eveneens zullen zich stelsels wier energie zich als het aantal hunner vrijheidsgraden verhoudt, bij hun vereeniging in een waarschijnlijken toestand bevinden en zullen zij dus waarschijnlijk geen energie aan elkaar afstaan. Verder zal als stelsels wier kinetische energie een andere verhouding heeft vereenigd worden, de verkregen toestand onwaarschijnlijk zijn, en het geheel zal zich dus zoo veranderen dat het stelsel waarvoor $\frac{\varepsilon_p}{s}$ te groot is energie verliest. Hiermede is aangetoond dat $\frac{\varepsilon_p}{s}$ als maat voor de temperatuur kan dienen.

We moeten nu ook de gemiddelde kracht in een microkanonisch ensemble bepalen. Men kan hiervoor een iets eenvoudiger afleiding, dan GIBBS aangeeft, vinden. (Ook bij Hertz Mech. Grundl der Thermodyn. Ann. der Phys. 1910 Bd. 33 p. 546 komt een eenvoudiger afleiding voor).

Beschouw een ensemble waarin de systeem-dichtheid een functie van ε is. Van deze functie zullen wij onderstellen dat zij overal nul is behalve in een eng gebied de waarde $\varepsilon=\varepsilon_0$ omsluitend, in dit gebied zij $\varrho(\varepsilon)$ overal positief. Stel dat ε_1 en ε_2 twee waarden zijn die ver buiten dit gebied liggen.

Men heeft identiek

$$\int_{\varepsilon_1}^{\varepsilon_2}\varrho\, dp_1\ldots dq_s=\int_{\varepsilon_1}^{\varepsilon_2}\varrho\, e^{\varphi}\, d\varepsilon.$$

Differentieer nu aan beide zijden naar een parameter a, dan heeft men

$$\int_{\varepsilon_1}^{\varepsilon_2}\frac{\partial\varrho}{\partial\varepsilon}\frac{\partial\varepsilon}{\partial a}\,dp_1\ldots dq_s=+\int_{\varepsilon_1}^{\varepsilon_2}\varrho\,\frac{\partial\varphi}{\partial a}\,e^{\varphi}\,d\varepsilon=-\int_{\varepsilon_1}^{\varepsilon_2}\frac{\partial\varrho}{\partial\varepsilon}\,A\,dp_1\ldots dq_s=$$

$$=-\int_{\varepsilon_1}^{\varepsilon_2}\frac{\partial\varrho}{\partial\varepsilon}\,\overline{A}|_\varepsilon\, e^{\varphi}\,d\varepsilon=\int_{\varepsilon_1}^{\varepsilon_2}\varrho\left(\frac{\partial A_\varepsilon}{\partial\varepsilon}\,e^{\varphi}+A_\varepsilon\frac{\partial\varphi}{\partial\varepsilon}\,e^{\varphi}\right)d\varepsilon.$$

De transformatie op de tweede regel volgt dadelijk uit de beteekenis van $\overline{A}|_\varepsilon$,

schappen met de temperatuur overeenstemt. Met behulp der gevonden betrekkingen kunnen wij $e^{-\varphi} V$ berekenen en vinden er voor

$$\frac{2}{s}\, \varepsilon_{p_0}.$$

Het verdient opmerking dat volgens GIBBS (form. (377) p. 119

$$e^{-\varphi}\, V = \frac{2}{s}\, \overline{\varepsilon_p}\Big|_{\varepsilon},$$

waarin $\overline{\varepsilon_p}\Big|_{\varepsilon}$ de gemiddelde kinetische energie in het ensemble voorstelt. Men heeft dus

de laatste is door partieele integratie verkregen. Daar aan de grenzen $\rho = 0$ is, kan men van de eventueele afhankelijkheid van ε_1 en ε_2 van a afzien.

We krijgen dus

$$\int_{\varepsilon_1}^{\varepsilon_2} \varrho \left(\frac{\partial \overline{A}|_{\varepsilon}}{\partial \varepsilon} + A_{\varepsilon} \frac{\partial \varphi}{\partial \varepsilon} - \frac{\partial \varphi}{\partial a} \right) e^{\varphi}\, d\varepsilon = 0.$$

Daar ρ positief is en e^{φ} van nul verschilt volgt hieruit

$$\frac{\partial \overline{A}_{\varepsilon}}{\partial \varepsilon} + \overline{A}_{\varepsilon} \frac{\partial \varphi}{\partial \varepsilon} - \frac{\partial \varphi}{\partial a} = 0$$

Daar men toch ε_1 en ε_2 zoo dicht bij elkaar kan nemen als men wil, zoodat e^{φ} in het interval niet van teeken veranderen kan, voor alle punten waar e^{φ} niet nul is, geldt dan de gevonden uitkomst. Daar $e^{\varphi} = \frac{\partial V}{\partial \varepsilon}$ volgt uit deze uitkomst weder

$$\overline{A}\Big|_{\varepsilon}\, e^{\varphi} = \frac{\partial V}{\partial a} + C;$$

C hangt hier slechts van a af. Neemt men nu ε zoo dat zij de kleinste waarde heeft die met a vereenigbaar is, dan is e^{φ} en $\frac{\partial V}{\partial a} = 0$ en blijkt dus ook $C = 0$ te zijn.

Om (I) aan te toonen hebben we nu te bedenken dat

$$\Delta \log V = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial a} \Delta a + \frac{\partial V}{\partial \varepsilon} \Delta \varepsilon \right)$$

daar $e^{\varphi} = \frac{\partial V}{\partial \varepsilon}$ heeft men dus

$$e^{-\varphi}\, V\, \Delta \log V = \overline{A}\Big|_{\varepsilon} \Delta a + \Delta \varepsilon.$$

Daar verder $e^{\varphi} V = \frac{2}{s} \overline{\varepsilon_p}\Big|_{\varepsilon} = \frac{2}{s}\, \varepsilon_p$, is $e^{-\varphi} V$ met de temperatuur te vergelijken; gelijk deze noot doet zien is dus (I) werkelijk een met de thermodynamische te vergelijken betrekking.

$$\overline{\varepsilon_p}\Big|_{\xi} = \varepsilon_{p_0}.$$

Deze betrekking kan men ook met behulp der gevonden formules aantoonen. Volgens de definitie van een gemiddelde is

$$\overline{\varepsilon_{p_2}}\Big| = \frac{\int \varepsilon_p \Omega_\Delta}{\int \Omega_\Delta} = e^{-\gamma}\int \varepsilon_p \Omega_0 = e^{-\gamma}\int \chi(A_1 \,..\, A_\varkappa \,..\, A_k)\,.$$

$$(\varepsilon - \varepsilon_q (A_1 \,..\, A_\varkappa \,..\, A_\varkappa))^2 \, dA_1 \,..\, dA_k \,..\, dA_k.$$

Voor de laatste integraal kan men schrijven

$$C\,(\varepsilon - \varepsilon_q (A_{10} \,..\, A_{k_0} \,..\, A_{k_0})\,\Omega_0 \int e^{\frac{1}{2}\sum_1^k \left\{\left(p_k - \frac{1}{\varepsilon_{p_0}^2}\left(\frac{\partial \varepsilon_q}{\partial A_\varkappa}\right)^2 - \right.\right.}$$

$$\left.\left. - \frac{1}{\varepsilon_{p_0}}\frac{\partial^2 \varepsilon_q}{\partial A_\varkappa^2}\right)\xi_\varkappa^2 - \frac{1}{\varepsilon_{p_0}}\left(\frac{\partial \varepsilon_q}{\partial A_\varkappa}\right)\right\} d\xi_1 \,..\, d\xi_\varkappa \,..\, d\xi_k = C\,\frac{\varepsilon_{p_0}\Omega_0}{(p_1 \,..\, p_\varkappa \,..\, p_k)^{1/2}}$$

hetgeen men dadelijk inziet zoo men overweegt dat de termen die naast de $p_\varkappa$'s in den exponent voorkomen zeer klein zijn ten opzichte van deze grootheid. Men vindt dus als men van de boven aangegeven waarde van e^{γ} gebruik maakt

$$\overline{\varepsilon_p}\Big|_{\xi} = (\varepsilon - \varepsilon_q (A_{10} \,..\, A_{\varkappa_0} \,..\, A_{k_0})) = \varepsilon_{p_0}$$

De gemiddelde energie in het ensemble en die van het meest voorkòmende systeem zijn dus gelijk. Dezelfde betrekking bestaat ook tusschen de kracht in het meest voorkomende systeem A_0 en $\overline{A}\Big|_{\xi}$.

De kracht volgens den parameter a werkend in een systeem van de energie ε bedraagt $-\frac{\partial \varepsilon}{\partial a}$. Men heeft dus

$$\overline{A}\Big|_{\xi} = -\,e^{-\gamma}\int \frac{\partial \varepsilon}{\partial a}\,\Omega_\Delta dA_1 \,..\, dA_\varkappa \,..\, dA_k$$

De waarde van $\frac{\partial \varepsilon}{\partial a}$ kan voor een systeem waarvoor $A_\varkappa = A_{\varkappa_0} + \xi_\varkappa$ is en wanneer $\xi_\varkappa$ niet te groot is, worden voorgesteld door

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial a} = \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial a}\right)_0 + \sum_1^k \left(\frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial A_\varkappa \partial a}\xi_\varkappa + \frac{1}{2}\frac{\partial^3 \varepsilon}{\partial A_\varkappa^2 \partial a}\xi_\varkappa^2\right) + \sum_{\varkappa \gtrless \nu} \frac{\partial^3 \varepsilon}{\partial A_\varkappa \partial A_\nu}\xi_\varkappa \xi_\nu\,.$$

Bij de integratie hebben de termen waarvoor $\xi_\varkappa$ groot is, zoo weinig invloed, dat wij de ontwikkeling als overal geldig kunnen beschouwen. Voert men de waarde van Ω_Δ in, dan ziet men gemakkelijk dat de termen met $\xi_\varkappa \xi_\nu$ bij de integratie naar de ξ's uitvallen evenals ook de termen met $\xi_\varkappa$.

Men vindt dus

$$\overline{A}\Big|_{\varepsilon} = -\left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial a}\right)_0 - \sum_1^k \frac{2}{p_\varkappa}\frac{\partial^2\varepsilon}{\partial A_\varkappa^2\partial a} = A_0 - \sum_1^k \frac{2}{p_\varkappa}\frac{\partial^2\varepsilon}{\partial A_\varkappa^2\partial a}.$$

In den regel is $p_\varkappa$ groot ten opzichte van $\frac{\partial^2\varepsilon}{\partial A_\varkappa^2\partial a}$, zoodat men heeft

$$\overline{A}\Big|_{\varepsilon} = A_0 .$$

Vergelijken wij de waarden van $log\, V$ en $log\, \Omega_0$ dan zien wij dat als s zeer groot is, geschreven kan worden

$$log\, V = log\, \Omega_0 - \tfrac{1}{2}\sum_1^k log\, p_\varkappa + Const.$$

Men mag $\sum_1^k log\, p_\varkappa$ ten opzichte van $log\, \Omega_0$ verwaarloozen als k klein ten opzichte van s is, hetgeen het geval is; dus heeft men

$$log\, V = log\, \Omega_0 + Cons'.$$

Vergelijkt men weder de waarden van $log\, \Omega_0$ voor de ensembles wier energie $\Delta\varepsilon$ verschilt, zoo vindt men dus

$$\frac{RT}{N}\Delta\, log\, \Omega_0 = \Delta\varepsilon + A_0\Delta a\, . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (II)$$

De grootheid $\frac{R}{N} log\, \Omega_0$ voldoet dus aan een betrekking, die met diegene voor de thermodynamische entropie in het overeenkomstige geval volledig overeenstemt. Deze overeenstemming is nu niet langer als *formeel* te beschouwen, daar toch thans alle grootheden op een werkelijk systeem betrekking hebben, en wel op het meest voorkomende systeem dat met het stationaire systeem van den gegeven toestand geïdentificeerd kan worden. Daar voor $log\, V$ volgens GIBBS alle eigenschappen der entropie gelden, is dit ook voor $log\, \Omega_0$ het geval.

5. Onder de waarschijnlijkheid van een systeem $A_1 .. A_\varkappa .. A_k$, $W(A_1 .. A_\varkappa .. A_k)$ zal ik verstaan de integraal van $\Omega(A_1 .. A_\varkappa .. A_k)$ een speelruimte voor de veranderlijken $A_\varkappa$ waarvan de grootte door de waarnemingen bepaald wordt, en die door de grootheden $\Delta A_1 . \Delta A_\varkappa . \Delta A_k$ gekenschetst is. (Vergelijk 1). Wij hebben dus

$$W(A_1 . A_\varkappa . A_k) = \int_{A_1-\frac{\Delta A_1}{2}}^{A_1+\frac{\Delta A_1}{2}} \cdots \int_{A_k-\frac{\Delta A_k}{2}}^{A_k+\frac{\Delta A_k}{2}} \Omega(A_1 .. A_\varkappa .. A_k).$$

Substitueeren wij hierin de voor Ω gevonden waarde zoo komt er

$$W(A_1 .. A_\varkappa .. A_k) = \Omega_0 \int_{-\frac{\Delta A_1}{2}}^{\frac{\Delta A_1}{2}} \cdots \int_{-\frac{\Delta A_k}{2}}^{-\frac{\Delta A_k}{2}} e^{\frac{1}{2}\sum_1^k p_\varkappa \xi^2_\varkappa} d\xi_1 .. d\xi_\varkappa .. d\xi_k$$

Waarvoor daar de $\Delta A_\varkappa$'s toch betrekkelijk kleine grootheden zijn vergeleken met $\xi_\varkappa$, geschreven kan worden

$$W(A_1 .. A_\varkappa .. A_k) = \Omega_0 \, e^{\frac{1}{2}\sum_1^k p_\varkappa \xi^2_\varkappa} \Delta A_1 .. \Delta A_\varkappa .. \Delta A_k.$$

Wij zullen nu bewijzen dat $\frac{R}{N} \log W = \eta_\Delta$ de eigenschappen der entropie heeft, dat is dus dat

$$\eta_\Delta = \frac{R}{N} \log W = \frac{R}{N} \log \Omega_0 + \frac{R}{2N} \sum_1^k p_\varkappa \xi^2_\varkappa + Const. \quad . \quad . \quad (III)$$

voldoet aan de betrekking

$$\eta_\Delta - \eta_0 = \frac{d\varepsilon + dA}{T} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (IV)$$

De betrekking (III) kan alweer door $\frac{R}{N} \log \Omega_0 + Const.$ door η_0 te vervangen gebracht worden in een vorm

$$\eta_\Delta = \eta_0 + \frac{R}{2N} \sum_1^k p_\varkappa \xi^2_\varkappa \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (III^a)$$

Daar nu de energie der beschouwde systemen gelijk is, gaat (IV) voor ons geval over in

$$\frac{R}{N} d \log W = + \frac{dA}{T}$$

of

$$\eta_\Delta = \eta_0 + \frac{dA}{T}$$

Om de overeenstemming van de entropie (η) en $\frac{R}{N} \log W$ te bewijzen moet men dus aantoonen dat

$$\frac{RT}{2N} \sum p_\varkappa \xi^2_\varkappa$$

den arbeid voorstelt, die bij den overgang van den nul-toestand naar den toestand dien wij door Δ hebben aangeduid, wordt verricht als deze overgang langs omkeerbaren weg plaats heeft.

Wij kunnen den overgang op twee wijzen omkeerbaar maken.

Ten eerste kunnen wij ons een uitwendig krachtveld aangebracht

denken, dat zoodanig is dat de afwijkende toestand in het oude ensemble tot den meest-voorkomenden toestand in een nieuw ensemble wordt en dit krachtveld geleidelijk zoo wijzigen dat de meest-voorkomende toestand, de toestanden tusschen de A waarde A en $A+\xi$ doorloopt. Ten tweede kunnen wij ook fictieve krachten op de parameters $A_\varkappa$ werkend aanbrengen die dusdanig zijn dat zij den niet-stationairen toestand in staat stellen te blijven voortbestaan en deze krachten kan men dan zoo wijzigen dat genoemde toestanden als een rij van evenwichtstoestanden doorloopen worden. [1])

Ik zal den tweeden weg volgen. Om de noodige krachten te vinden, heeft men de grootheden $\xi_\varkappa$ als parameters te kiezen en de kracht $\Xi_\varkappa$, die op het stationaire systeem werkt te bepalen door de betrekking

$$e^{-\gamma}\, V \frac{\partial \log V}{\partial \xi_\varkappa} = \Xi_\varkappa .$$

Het gebied V dat hier in aanmerking komt, vindt men door $A_{\varkappa 0}$ door $A_{\varkappa 0}+\xi$ te vervangen in de gevonden waarde $V(\varepsilon_1 \ldots A_{\varkappa 0} \ldots)$, daar toch thans $A_{\varkappa 0}+\xi_\varkappa$ de evenwichtswaarde voor $A_\varkappa$ is. Doet men dit, zoo vindt men voor de kracht op $\xi_\varkappa$ werkend

$$\Xi_\varkappa = \frac{RT}{N} \left\{ \left(\frac{\partial \log V}{\partial A_\varkappa} \right) + \left(\frac{\partial^2 \log V}{\partial A_\varkappa^2} \right) \xi_\varkappa \right\}.$$

Voert men deze krachten in de uitdrukking voor den arbeid in, dan vindt men

$$dA = \frac{RT}{N} \sum_1^k \left\{ \int_0^{\xi_\varkappa} \left\{ \left(\frac{\partial \log V}{\partial A_\varkappa} \right)_0 + \left(\frac{\partial^2 \log V}{\partial A_\varkappa^2} \right)_0 \xi_\varkappa \right\} d\xi_\varkappa \right\}$$

$$= \frac{RT}{2N} \sum_1^k \xi_\varkappa^2 \left(\frac{\partial^2 \log V}{\partial A_\varkappa^2} \right)_0$$

De eerste term der som van pg. 246 is wegens de evenwichtsconditie gelijk aan nul.

Hiermede is dus aangetoond dat $\frac{R}{N} \log W$ ook voor een niet-stationairen toestand met de entropie overeenstemt. Voor twee afwijkende toestanden uit verschillende ensembles geldt hetzelfde, daar men altijd over de 0 toestanden waarvoor (II) geldt heen, omkeerbaar van den eenen toestand naar den anderen kan komen.

[1]) Heeft men bijv. een gas waarin de dichtheid van de normale afwijkt, dan kan zoowel door het aanbrengen van een krachtveld, als door fictieve wanden die de afwijkende dichtheden in stand houden, de niet-evenwichtstoestand stationair gemaakt worden.

6. Ik wil nog kort aangeven wat men verkrijgt indien men de verkregen formules toepast op het geval dat men te doen heeft met een gas (of vloeistof) waarvan de molekulen aan de onderstellingen van VAN DER WAALS voldoen.

Stel wij hebben n volkomen veerkrachtige starre bolvormige (middellijn σ) molekulen in een vat van het volume V.

Wij verdeelen dit in k gelijke elementen $V_\varkappa$ en onderstellen dat die $n_\varkappa$ molekulen bevatten. Het volume der configuratie uitgebreidheid waar zich dergelijke systemen bevinden, heb ik in mijn dissertatie door

$$\frac{n!}{n_1!\,n_\varkappa!..n_k!}\left(\omega\left(\frac{n_\varkappa}{V_\varkappa}\right)V_\varkappa\right)^{n_\varkappa}$$

voorgesteld $\left(\omega\left(\frac{n_\varkappa}{V_\varkappa}\right)=\omega(\mathfrak{n}_\varkappa)\right.$ is een functie van de dichtheid en van de middellijn der moleculen$\Big)$. Voor de potentieele energie heb ik daar de uitdrukking

$$-\frac{a}{2}\sum_1^2\frac{n_\varkappa^2}{V_\varkappa}$$

gebezigd.

Tusschen de grootheden $n_\varkappa$ bestaat hier een betrekking n.m.

$$\sum_1^k n_\varkappa = n.$$

De functie χ van (1) heeft dus den vorm

$$n_1^{-n_1}\,n_\varkappa^{-n_\varkappa}\,n_\varkappa^{-n_\varkappa}\,(\omega(\mathfrak{n}_\varkappa)\,V_\varkappa)^{n_\varkappa}$$

waarbij dus de getallen $n_\varkappa$ als grootheden $A_\varkappa$ gekozen zijn.

De conditie voor het maximale systeem wordt nu

$$-\log\frac{n_\varkappa}{V_\varkappa}+\frac{aN}{RT}\,\frac{n_\varkappa}{V_\varkappa}+\log\omega(\mathfrak{n}_\varkappa)+\mathfrak{n}_\varkappa\frac{d\log\omega(\mathfrak{n}_\varkappa)}{d\mathfrak{n}_\varkappa}=-\;t_1.$$

De grootheden $n_\varkappa$ zijn normale coordinaten, de waarde van $p_\varkappa$ wordt

$$p_\varkappa=-\frac{1}{n_{\varkappa_0}}+\frac{2}{V_\varkappa}\,\frac{d\log\omega(\mathfrak{n}_\varkappa)}{d\mathfrak{n}_\varkappa}+\frac{\mathfrak{n}_\varkappa}{V_\varkappa}\,\frac{d^2\log\omega(\mathfrak{n}_\varkappa)}{d\mathfrak{n}_\varkappa^2}+\frac{aN}{RT}\,\frac{1}{V_\varkappa}-\frac{N}{RT}\,\frac{1}{\varepsilon_p}\,a\mathfrak{n}_\varkappa^2.$$

Nu is $\varepsilon_p=\frac{3n}{2}RT$, de laatste term die weer klein is ten opzichte van de andere, kan verwaarloosd worden; we vinden dus

$$p_\varkappa=-\frac{1}{n_\varkappa}\,\frac{d}{a\mathfrak{n}_\varkappa}\left(\mathfrak{n}_\varkappa-\mathfrak{n}_\varkappa^2\,\frac{d\log\omega(\mathfrak{n}_\varkappa)}{d\mathfrak{n}_\varkappa}-\frac{2\mathfrak{n}_\varkappa^2N}{2RT}\right).$$

Hetgeen als men bedenkt dat de druk π van een gas (vergelijk mijn proefschrift p. 125) voldoet aan de betrekking

$$\pi = \frac{RT}{N}\left(\mathfrak{n} - \mathfrak{n}^2 \frac{d \log \omega(\mathfrak{n})}{d\mathfrak{n}} - \frac{a\mathfrak{n}^2}{RT}\right)$$

gebracht kan worden in den vorm

$$p_z = -\frac{1}{n_z}\frac{N}{RT}\frac{d\pi(\mathfrak{n}_z)}{d\mathfrak{n}_z}.$$

Uit de verkregen waarde van $\log V$ kan overigens de druk gemakkelijk berekend worden. Ik zal dit hier achterwege laten.

7. De gemiddelde waarde van $(A_z - A_{z_0})^2$, dat is van ξ^2_z, is aan te geven; men vindt er voor

$$\overline{\xi^2_z} = \frac{1}{p_z},$$

zoodat dus $p_z \overline{\xi^2_z} = 1$. Past men dit toe om den arbeid te berekenen dien het gemiddeld kost om de afwijkende stelsels uit het stationaire te krijgen, dan vindt men dat

$$\overline{dA} = k\frac{RT}{2N}$$

zoodat dus per grootheid A_z een gemiddelde arbeid $\frac{RT}{N}$ noodig is, d. w. z. deze arbeid is gelijk aan de energie per vrijheidsgraad.

Deze uitkomst heeft EINSTEIN ook verkregen. Trouwens men kan bewijzen dat voor ons geval de definitie die EINSTEIN van de waarschijnlijkheid gaf en de definitie die wij gebruikten identiek zijn, mits men mag onderstellen dat de baan die een systeempunt tengevolge van de beweging van het systeem beschrijft, het vlak (of de ruimte) $\varepsilon =$ constant overal dicht doorloopt. EINSTEIN toch definieert de waarschijnlijkheid van een toestand $A_1 \ldots A_z \ldots A_k$ als de fractie van een zeer langen tijd T waarin het systeem den genoemden toestand heeft. Nu heb ik [1]) aangetoond dat de waarschijnlijkheid van een toestand in een tijd-ensemble door

$$C\frac{ds}{V}$$

kan worden uitgedrukt, ds is een element van de systeembaan, V de snelheid waarmede dit doorloopen wordt. Onder C moet men verstaan $\int \frac{ds}{V}$ over de gesloten systeembaan geïntegreerd.

De waarschijnlijkheid van een toestand volgens EINSTEIN wordt nu

$$C\int\frac{ds}{V}$$

[1]) Verg. Deze Versl. 24 Dec. 1910, p. 809.

waar de integratie is uit te strekken over alle elementen ds waar het systeem in den toestand $\varphi_1 \ldots \varphi_\varkappa \ldots \varphi_k$ is. Mag de onderstelling van EINSTEIN gebruikt worden, dan is dit juist het gebied der ruimte $\varepsilon =$ constant, waarin $d\varepsilon\, \Omega\, (\varphi_1 \ldots \varphi_\varkappa \ldots \varphi_k)\, \Delta \varphi_1 \ldots \Delta \varphi_\varkappa \ldots \Delta \varphi_k$ overgaat als $d\varepsilon$ tot 0 nadert en de ruimte met een systeemdichtheid ϱ gevuld wordt, die zoodanig is, dat $\varrho\, d\varepsilon$ eindig blijft, wanneer $d\varepsilon$ tot nul nadert. Want, wegens de onderstelling liggen alle punten waar $\varphi_\varkappa$ tusschen $\varphi_\varkappa$ en $\varphi_\varkappa + \Delta \varphi_\varkappa$ etc. ligt op de systeembaan, terwijl de gegeven uitdrukking het gebied der schil voorstelt waar de $\varphi_\varkappa$'s de gegeven waarden bezitten. Daardoor zijn $\int \frac{ds}{V}$, waar te integreeren is voor die punten waar de $\varphi_\varkappa$ de gegeven waarden hebben, en $\Omega\, (\varphi_1 \ldots \varphi_\varkappa \ldots \varphi_k)$ $\Delta \varphi_1 \ldots \Delta \varphi_\varkappa \ldots \Delta \varphi_k$ identiek.

Onder de gebruikte, de algemeenheid tamelijk beperkende voorwaarden [1]) is dus bewezen dat de waarschijnlijkheid, zooals EINSTEIN die definieerde met de entropie in verband staat.

Groningen, Sept. 1911.

Plantkunde. — De Heer WENT biedt een mededeeling aan van den Heer P. C. VAN DER WOLK: „*Onderzoekingen over de geleiding van lichtprikkels bij kiemplantjes van Avena*".

(Mede aangeboden door den Heer J. W. MOLL).

§ 1.

De onderzoekingen welke in deze voorloopige mededeeling zijn neergelegd, werden verricht in het Botanisch Laboratorium te Utrecht, in eene phototropische kamer, die, ter elimineering van schadelijke luchtbestanddeelen, geïsoleerd staat van het laboratorium-gebouw en een onderdeel vormt van het kassencomplex in den Botanischen Tuin. Daardoor zijn deze proeven over het algemeen onder hoogere temperatuurs- en vochtigheidsomstandigheden verricht dan in den regel het geval is, maar dit alles met gunstige gevolgen voor het onderzoekingsmateriaal, hetgeen daarbij nog vooral van uit een technisch-experimenteel oogpunt van zeer groot voordeel was wegens het sneller afloopen der afzonderlijke proeven, waarop in dit opstel ter gelegener tijd wel zal worden gewezen.

Door middel van een ventilator wordt versche lucht direct van buiten ingevoerd, zoodat de atmospheer in de phototropische kamer steeds zuiver blijft en daarbij tot op zekere hoogte de temperatuur

[1]) In de gevallen die de kinetische gastheorie behandeld heeft, is aan deze voorwaarden voldaan.

ook op constant peil wordt gehouden; wanneer niet geventileerd werd zou deze door het branden van roodgekleurde lampjes worden verhoogd. De verlichting geschiedt electrisch, zoodat, in het kort, deze phototropische kamer geheel is ingericht volgens de eischen van het moderne prikkelphysiologische onderzoek.

In deze paragraaf moet ik, om te beginnen, de aandacht vestigen op een belangrijk verschijnsel, dat door de onderzoekers der prikkelverschijnselen nog niet werd waargenomen en aanleiding kan geven en zonder twijfel heeft gegeven tot foutieve, althans onbetrouwbare resultaten. Het geldt hier n.l. de groote gevoeligheid der Avena-coleoptielen voor contactprikkels, eene waarneming, die misschien nog wel tot andere kiemplantjes zal kunnen worden uitgebreid. Het eerst werd met deze gevoeligheid voor contactprikkels kennis gemaakt, toen bleek, dat phototropische krommingen kunnen worden opgeheven door wrijven met den vinger langs de niet verlichte zijde. Geheel in beslag genomen door andere proeven heb ik voorloopig een nader onderzoek van dit nieuw ontdekte verschijnsel op den achtergrond geschoven en bepaalde ik mij tot het doen van slechts enkele zeer voorloopige experimenten, met de bedoeling eene kleine voorstelling te verkrijgen van den aard en de mate dier gevoeligheid voor contactprikkels. Met eenige voorwerpen van uiteenloopende hardheid werd het coleoptiel, zonder dat lichtprikkels konden inwerken, bij rood licht eenzijdig gewreven. Een klein overzicht der verkregen resultaten biedt de volgende tabel:

voorwerp.	aantal malen heen en weer gewreven.	begin der proef.	eerste optreden van de kromming voor het bloote oog.	dus eene kromming opgetreden na:
hout.	10 ×	2u 25.	2u 53.	28 minuten.
hout.	20 ×	2u 30.	2u 46.	16 minuten.
hout.	50 ×	2u 36.	2u 45.	9 minuten.
penseel.	75 ×	2u 15.	2u 43.	28 minuten.
weeke gelatine.	200 ×	3u 11.	3u 48.	37 minuten.

Wat natuurlijk het eerste opvalt is de groote snelheid waarmede, voor het ongewapende oog, de reactie optreedt; daarna verdient aandacht geschonken te worden aan het sterk uitgesproken parallelisme tusschen toegevoerde hoeveelheid energie en krommingstijd, hetgeen tot nu toe eigenlijk nog voor geen enkel prikkelphysiologisch effect, bij een en dezelfde temperatuur van 18° C., is voor den dag

getreden. Voorts zien we, dat hoe zachter het voorwerp is, des te langer moet gewreven worden om overeenkomstige krommingstijden te bekomen.

Zeker verdient ook nog opmerking, dat het wel degelijk mogelijk is, ook met weeke gelatine eene contactkromming te verkrijgen, zij het ook na langer wrijven en na langer wachten; we herinneren daarbij aan de studiën van Pfeffer over ranken. Kortom, al geven deze feiten ook slechts eene vluchtige en zeer onvolkomen voorstelling van de gevoeligheid voor contactprikkels der coleoptielen van Avena, zonder twijfel blijken ze merkwaardig genoeg om door den een of anderen onderzoeker nader te worden bewerkt.

Deze gevoeligheid voor contactprikkels nu, speelt bij het experimenteeren met Avena-coleoptielen een zeer voorname rol en kan, waar ze verwaarloosd wordt, tot allerlei foutieve en onverwachte resultaten leiden. Waar mijne proeven medebrachten, dat de coleoptielen op verschillende wijze moesten worden aangeraakt, hetzij door het aanbrengen van sneden, hetzij door het opzetten van kapjes of het omhullen met nauwkeurig passende cylindertjes, daar was de kennis der gevoeligheid voor contactprikkels, de kennis der typische contactkrommingen van het grootste gewicht; ieder proefnemer op dit gebied is vóór alles verplicht, hiertoe eerst de noodige voorstudies te maken. Voor enkele frappante gevallen wordt verder naar dit opstel verwezen. Met dat al is het onderzoek van de prikkelbaarheid der Avena-coleoptielen weer met een nieuw arbeidsveld verrijkt, wat in zeker opzicht het belang van dit voorwerp verhoogt voor de prikkelphysiologie; maar aan den anderen kant wordt op zoo'n manier het experimenteeren met een dergelijk fijngevoelig object uitermate verzwaard.

In de tweede plaats dient in deze inleidende paragraaf nog een enkel woord gezegd over de bepaling der phototropische gevoeligheid, zooals ze in deze onderzoekingen is verricht en zooals het misschien aanbeveling zou verdienen dat ze voortaan bij alle phototropische experimenten werd gedaan. De vroegere opvatting gebruikt als maatstaf der gevoeligheid de hoeveelheid energie, die noodig is om den prikkeldrempel te overschrijden; hoe minder energie hiervoor noodig is, des te gevoeliger de plant. Maar, de recente onderzoekingen van Arisz [1]) hebben ons een weinig sceptisch gemaakt ten opzichte van het bestaan van een prikkeldrempel; het geloof in bestaan ervan is op grond van afdoende experimenten vrijwel aan het wankelen

[1]) W. H. Arisz. Over het verband van prikkel en effect bij phototropische krommingen van kiemplantjes van Avena sativa. (Verslagen Kon. Ak. v. Wetensch. Maart 1911.

gebracht. Wat er echter *wel* is, is een bepaalde maximale kromming, die na eenen bepaalden tijd optreedt en bij een bepaalde temperatuur correspondeert met eene bepaalde hoeveelheid energie.

Hoe gevoeliger een plant is, des te minder licht is er noodig om eenzelfde bepaalde maximale kromming te geven. Om nu planten van verschillende gevoeligheid met elkaar te kunnen vergelijken is een maatstaf noodig om aan te duiden, dat de verschillende hoeveelheden energie alle aan een zelfde bepaalde maximale kromming beantwoorden. Deze maatstaf is uit practische overwegingen niet te geven in den krommingshoek, aangezien de bepaling hiervan groote moeilijkheden oplevert en tijdroovend zou zijn. Voorts komt eveneens niet in aanmerking de nog juist voor het bloote oog zichtbare maximale kromming, aangezien we nog enorm kleine krommingen met het bloote oog kunnen waarnemen, hetgeen een bron wordt van individueele fouten; deze methode is vooral ook dáarom verwerpelijk, omdat deze krommingen pas optreden na langen tijd en hoe langer een proef duurt des te ongunstiger is dit voor object en resultaat, vooral bij plantjes, die op een of andere wijze zijn geopereerd. We moeten werkelijk vóor alles een methode in gebruik nemen, waarbij de tijd van het experiment zoo klein mogelijk wordt gehouden. En aangezien nu bovenomschreven maximale kromming optreedt na eenen bepaalden tijd, en het juist zoo merkwaardig is, dat, wanneer we twee verschillend gevoelige planten ieder een zoodanige lichthoeveelheid toevoeren dat ze dezelfde maximale kromming geven, deze maximale kromming op denzelfden tijd wordt bereikt, is het ook de aangewezen weg om de mate van maximale kromming uit te drukken in den tijd waarin ze tot stand komt. We hebben het dan in onze hand dezen tijd zoo klein mogelijk te nemen, in welk streven we gesteund worden door de proeven bij hoogere temperatuur uit te voeren. In dit onderzoek heb ik gewerkt met maximale krommingen, die bij 25—27° C. optreden na een half uur, een tijdsverloop, dat in de gunstige hoogere temperatuursomstandigheden zelfs nog wel is te bekorten. Voor het verkrijgen van deze maximale kromming na een half uur, is eene bepaalde hoeveelheid energie noodig. Is nu een plant gevoeliger dan het vergelijkingsobject, dan wordt gezocht naar die hoeveelheid energie, die weer noodig is om eene maximale kromming te geven na een half uur. Deze beide maximale krommingen zullen dan even groot zijn, maar de hoeveelheid energie, die ervoor noodig is, zal bij de gevoeliger plant kleiner zijn. Voorts mag nooit bij de gevoeligheidsopgave de temperatuur worden achterwege gelaten, aangezien ze hierop van te grooten invloed is. De waarneming van de maximale kromming geschiedt door op een glasplaat, waarop een

millimeterverdeeling is aangebracht, een door een lens gevormd beeld van het coleoptiel te laten vallen. Echter is met eenige ondervinding de waarneming van de maximale kromming ook met het ongewapende oog uit te voeren door herhaaldelijk de proefobjecten te bekijken en te vergelijken. Natuurlijk wordt steeds bij rood licht gewerkt.

BLAAUW en FRÖSCHEL hebben bij toeval steeds gewerkt met de hoeveelheid energie, die noodig is om na $1^1/_2$—2 uur een maximale kromming te geven, die nog juist voor het bloote oog zichtbaar was. Doch aangezien ze niet speciaal op het maximum van kromming hebben gelet, loopen de waarden hunner energiehoeveelheden eenigszins uiteen.

Ten slotte moet nog even met nadruk gememoreerd worden, dat de coleoptielen volgens het mediane vlak, d. i. het vlak gaande door de lengteas van de korrel, hunne sterkste nutaties uitvoeren, zoodat steeds loodrecht op deze richting, dus volgens het transversale vlak, moet worden geprikkeld. [1])

§ 2.

Het is wel eenigszins te begrijpen, dat, nu het prikkelphysiologisch onderzoek zich al meer en meer naar alle kanten heeft uitgebreid, met vernieuwde belangstelling het vraagstuk der prikkelgeleiding weer in onderzoek wordt genomen, mede met de stille verwachting, ook van deze zijde een stap nader te kunnen komen tot de oplossing van het klaarblijkelijk zoo moeilijke prikkelprobleem.

Verscheidene onderzoekers hebben de studie der prikkelgeleiding bij planten reeds op hun werkprogram gehad, maar met dat al is het in vele punten nog een duistere kwestie gebleven en ongelukkigerwijs zijn in den jongsten tijd de twistpunten alweer vermeerderd.

Zoo wensch ik in deze paragraaf eene kritiek te leveren op het recente onderzoek van BOYSEN JENSEN [2]), dat door zijne merkwaardige, zij het ook eenigszins onverwachte resultaten eenerzijds, doch door zijne flagrante tegenstrijdigheid met de onderzoekingen van FITTING [3]) anderzijds, aanleiding te over bood om deze vermeende localisatie van de phototropische prikkelgeleiding aan een nieuw onderzoek te onderwerpen. Voor zoover het proeven betrof in kamerlucht van gewone vochtigheid en gewone temperatuur, werden deze onder juist dezelfde omstandigheden verricht als door BOYSEN JENSEN, in de

[1]) A. A. L. RUTGERS. De invloed der temperatuur op den praesentatietijd bij geotropie. (Diss. Utrecht 1910)

[2]) P. BOYSEN JENSEN. La transmission de l'irritation phototropique dans l'Avena. (Acad. roy. d. Sc. et des lett. de Danemark, 1911. N⁰. 1.

[3]) H. FITTING. Die Leitung tropistischer Reize in parallelotropen Pflanzenteilen. (Jhrb. f. wiss. Bot. Bd. 44. 1907).

phototropische kamer van het laboratorium-gebouw, bij een temperatuur van 17° C. en eene vochtigheid van 70 %. Verlicht werd steeds met de zeer doeltreffende energiehoeveelheid van 400 M. K. S.

Het phototropisch krommingseffect, dat door eenzijdige verlichting van den top, aldaar wordt teweeggebracht, plant zich na verloop van eenigen tijd voort naar de basis, een verschijnsel, dat sedert DARWIN geïnterpreteerd wordt als de geleiding van den phototropischen prikkel. Brengt nu BOYSEN JENSEN aan de verlichtingszijde, welke ik steeds de voorzijde van het coleoptiel zal noemen, een dwarse snede aan, dan ziet hij, bij eenzijdige verlichting van den top toch wel weer eene basale kromming optreden. Wordt daarentegen een snede aan de achterzijde aangebracht, dan neemt hij waar, dat in kamerlucht, alleen de top zich phototropisch kromt, terwijl de basis recht op blijft staan; in een met waterdamp verzadigde ruimte echter kromt in het laatste geval de basis zich wel phototropisch, doch blijft de kromming achterwege, indien in de snede een micaplaatje wordt aangebracht. Door deze resultaten komt BOYSEN JENSEN tot de conclusie, dat de prikkel zich alleen langs de achterzijde voortplant.

Reeds bij mijne allereerste proeven bleek, dat de invloed van de toegebrachte wond veel grooter is dan uit BOYSEN JENSEN's publicatie zou moeten worden geconcludeerd. Bij het eenzijdig aanbrengen van eene snede, nam ik een werkelijk aanmerkelijke, naar de wondzijde gerichte kromming waar; deze kromming moet waarschijnlijk ten deele op rekening geschoven worden van een of anderen traumatischen prikkel, aangezien een kromming eveneens plaats heeft in eene met waterdamp verzadigde atmospheer; daar nu echter de kromming dan in veel mindere mate optreedt is dit eene aanwijzing, dat in gewone kamerlucht de kromming in de allereerste plaats haar ontstaan te danken heeft aan sterke verdamping uit de wond. Deze zienswijze wordt dan nog nader door de volgende proef bevestigd. Brengen we eenzijdig eene snede aan en laten we daarna het aldus geopereerde coleoptiel ongeveer een halven dag in eene met waterdamp verzadigde ruimte staan, dan zal het zich allengs van de opgetreden kromming herstellen; verscheidene coleoptielen staan dan weer normaal rechtop. *Niet* dat de wond zich weer sluit door het zich weer tegen elkaar aanleggen der vaneengesneden deelen; dit gebeurt nooit; de snede wordt in alle omstandigheden al spoedig een gapende wond. Brengen we nu een dergelijk weer rechtopstaand coleoptiel in gewone kamerlucht, die door voortdurend ventileeren steeds in den zuiversten staat wordt gehouden, dan zien we opnieuw een sterke kromming naar de wondzijde plaats grijpen. De verdamping speelt dus zonder twijfel een overheerschende rol, of, in het

algemeen gesproken, in gewone kamerlucht is de invloed van de wond als zoodanig buitengewoon groot. Is het dus te verwonderen, dat met een snede aan de achterzijde en eenzijdige verlichting van den top aan de voorzijde, in gewone kamerlucht de basis zich niet phototropisch kromt?

Zooals uit de verdere proeven volgen zal, is de eenige juiste interpretatie deze, dat door verdamping uit de wond, de basis de neiging heeft zich achterwaarts te krommen, zoodat de phototropische kromming er door wordt opgeheven. Dat de top zich in deze omstandigheden wel phototropisch kromt is een bewijs te meer voor zijne buitengewone lichtgevoeligheid.

Deze experimenten bewijzen nadrukkelijk, dat eventueele verwondingsproeven per se steeds in een met waterdamp verzadigde ruimte moeten geschieden; hiertegen is nog wel eens gezondigd, zoodat we gegevens in de plantenphysiologie hebben over zoogenaamde wondprikkels en geleiding van wondprikkels, die waarschijnlijk meer moeten worden toegeschreven aan een verdampings- dan aan een prikkeleffect; bijv. wat betreft de geleiding van wondprikkels door doode elementen.

Als BOYSEN JENSEN vindt dat in met waterdamp verzadigde ruimte, met een snede aan de achterzijde, de basis zich wèl phototropisch kromt bij verlichting van den top (de verlichte zijde noem ik de voorzijde) dan wordt dit veroorzaakt doordat door de sterke vermindering der verdamping, ook de achterwaarts gerichte kracht veel kleiner is en dus het phototropisch effect zoo goed als niet wordt tegengewerkt. Maar direct moet hieraan toegevoegd worden, dat in het laatste geval de mate der basale phototropische kromming afhankelijk is van de grootte van de wond, maar vooral van den tijd, dien de geopereerde coleoptielen in de kamerlucht hebben vertoefd alvorens ze in de verzadigde ruimte werden gebracht; een paar minuten vertoevens in kamerlucht kan reeds voldoende zijn om in de met waterdamp verzadigde atmosfeer de phototropische kromming van de basis te niet te doen. Zoowel bij de proeven van BOYSEN JENSEN als bij de mijne werden de operaties steeds in de gewone kamerlucht uitgevoerd, aangezien het zeer groote moeilijkheden meebrengt om de verschillende operaties en praeparatieven direct binnen een met waterdamp verzadigde ruimte te doen. Daarom is het alweer zeer begrijpelijk, waarom BOYSEN JENSEN, als hij in de snede aan de achterzijde eerst nog een micaplaatje aanbrengt, in met waterdamp verzadigde lucht geen basale phototropische kromming verkrijgt. Het kost altijd eenigen tijd om een micaplaatje in de zeer fijne snede aan te brengen bij een zwak rood licht bij gemiddeld 8—10 plan-

tjes, daarbij de voorzorg nemende de objecten niet meer dan noodig is aan te raken; vooral moet daarbij voorzichtigheid betracht worden bij het aanbrengen der cylindertjes om de basis. Het gevolg daarvan is, dat de plantjes reeds te lang aan de kamerlucht zijn blootgesteld geweest om nog een basale phototropische kromming te geven, aangezien de invloed van de verdamping aan de wond reeds veel te groot is geworden. Dit is de reden die mij er toe bracht de proeven van Boysen Jensen zóó te nemen, dat met bizondere voorzorgen wordt vermeden de wond noodeloos te groot te maken en dat de geopereerde plantjes slechts een minimalen tijd aan den invloed van de kamerlucht worden blootgesteld.

Ieder plantje wordt daartoe afzonderlijk, achter elkaar ten einde toe, behandeld; de snede aan de achterzijde heeft alleen plaats in het coleoptiel, vooral niet mede in de blaadjes, aangezien deze door eene verdampingskromming eene eventueele phototropische kromming van de basis van het coleoptiel tegenwerken. Er ontstaat dus een halfcirkelvormige snede, waarin gebracht wordt een halvemaanvormig stukje bladtin, zoodat de wond werkelijk volkomen is afgesloten. Vervolgens wordt de basis omhuld door een zwart papieren cylindertje en het zoo behandelde coleoptiel *direct* overdekt door een met waterdamp verzadigd klein stolpje. Zoo wordt van een bakje met plantjes, ieder coleoptiel afzonderlijk afgewerkt; exemplaren, waarbij de operatie niet vlot gaat, worden onherroepelijk verwijderd. Als alle plantjes zoo zijn behandeld, wordt eenzijdig licht toegevoerd.

Het resultaat van deze proef was te verwachten, maar niettemin was het even verrassend als overtuigend: de basis voerde in deze omstandigheden wel degelijk een duidelijke phototropische kromming uit. Hiermee is niet alleen de interpretatie van Boysen Jensen ontzenuwd, doch is tevens bewezen, dat zijne resultaten werkelijk moeten worden toegeschreven aan eenen invloed van de verdamping aan de wond.

Maar ook langs geheel anderen weg is het mij gelukt, de onjuistheid van de interpretatie van Boysen Jensen aan te toonen. Zooals reeds gezegd werd, vertoont de basis een sterke kromming naar de wond toe bij het aanbrengen van een snede aan de achterzijde. Doch wordt nu daarbij aan de voorzijde de top verlicht, dan blijft de basis, zooals ook Boysen Jensen vindt, rechtop staan, kromt zich dus *niet* naar de wond. De vraag, die zich hier nu direct aan ons voordoet is, *waarom* kromt zich in dit laatste geval de basis niet naar de wond; immers, indien Boysen Jensen met zijne lokalisatie hypothese gelijk had, indien werkelijk door de snede aan de achterzijde, voorzien van een micaplaatje, het phototropisch verband tusschen

basis en top was opgeheven, dan moest het toch voor de basis onverschillig zijn of de top verlicht werd of niet. Nu we echter zien dat bij verlichting van den top, de basis niet naar de wondzijde kromt, komt het vermoeden op, dat er toch, en wel langs de voorkant van het coleoptiel, geleiding van het phototropisch effect moet plaats vinden. Dit vermoeden werd inderdaad bewezen, toen ik, behalve aan de achterzijde, ook aan de voorkant een snede met micaplaatje aanbracht, waardoor de vermoedelijke geleiding aan de voorzijde werd tegengehouden. De proef heb ik dan zoodanig uitgevoerd, dat ik eerst aanbracht een snede aan de voorkant, waarna ik de plant, zooals boven reeds is beschreven, ongeveer driekwart dag in eene, met waterdamp verzadigde ruimte liet bekomen van de operatie, zoodat ze weer rechtop kwam te staan. Daarna werd aan de achterzijde een snede met micaplaatje aangebracht en direct daarop de top verlicht, terwijl ik de plant verder in de gewone kamerlucht liet staan.

Het is dus eigenlijk de grondproef van Boysen Jensen, alleen met dat verschil, dat, met inachtneming van bijzondere voorzorgen, ook aan de voorkant de geleiding is opgeheven. Het resultaat van deze proef was alweer volkomen overtuigend: nu kromde zich de basis wel degelijk, ondanks de topverlichting, naar de wondzijde. De wond aan de voorzijde doet ook wel haar invloed gelden, maar de versche snede aan de achterkant geeft den doorslag en overheerscht ook de prikkelgeleiding die eventueel langs de beide wonden zou hebben kunnen plaats grijpen. Door dit resultaat is het bewijs geleverd, dat door de snede aan de voorkant werkelijk ,,iets" is tegengehouden wat vroeger de basis belette zich naar de wondzijde te krommen en wat kan dit ,,iets" anders zijn dan een phototropisch krommings-effect. Er heeft dus ook aan de voorzijde prikkelgeleiding plaats.

Een direct bewijs nu, dat de prikkelgeleiding werkelijk overal kan plaats hebben levert de volgende proef. In tegenstelling met het vorige experiment wordt nu, tegelijk, voor en achter een snede met micaplaatje aangebracht, terwijl de plantjes gedurende de geheele proef in de gewone kamerlucht verblijven, dus alweer een proef, geheel in den geest van Boysen Jensen's uitgangsproef, met dat verschil, dat de eenzijdige invloed van de snede aan de achterzijde wordt opgeheven door een snede aan de voorkant. Contrôle-proeven bewijzen dan ook, dat bij een dergelijke proef, zonder verdere verlichting, de basis rechtop blijft staan. Gaan we nu echter de top aan de voorzijde verlichten, dan zien we op ondubbelzinnige wijze de basis een phototropische kromming uitvoeren, zij het soms na wat langer wachten. Dit bewijst dus alweer niet alleen dat de hypothese van Boysen

Jensen niet te aanvaarden is, maar ook, dat de prikkel zich langs de twee wonden, die dikwijls over elkaar heengrijpen, kan voortplanten, dat wil dus zeggen, niet gebonden is aan rechte banen.

Kortom, door al deze proeven is genoegzaam bewezen, dat Boysen Jensen zijne resultaten niet op de juiste wijze heeft geïnterpreteerd. Van een of andere localisatie van de phototropische prikkelgeleiding is geen sprake. De prikkel plant zich, van den top naar de basis, langs iederen willekeurigen weg voort, zoodat hiermede de resultaten van Fitting weer in eere zijn hersteld.

§ 3.

Een tweede vraagstuk der phototropische prikkelgeleiding, waarmede ik mij heb bezig gehouden, en dat in deze paragraaf zal worden uiteengezet, betreft de polariteit der phototropische prikkelgeleiding en eenige daarmede in verband staande nieuw ontdekte feiten.

De polariteit der phototropische prikkelgeleiding dan, is voor het eerst door Rothert op het tapijt gebracht, maar door hem, zooals hij trouwens zelf zegt, niet met afdoende zekerheid aangetoond. Na dien tijd heeft niemand zich er meer wat van aangetrokken.

Wanneer we van coleoptielen van Avena den top eenzijdig verlichten, dan plant zich het phototropisch krommings-effect naar de basis voort. Willen we nu de polariteit dezer prikkelgeleiding onderzoeken, dan hebben we alleen de basis te verlichten om verder na te gaan, in hoeverre een eventueele basale kromming zich voortplant naar den top. Uitdrukkelijk wordt hier vermeld, dat, wanneer ik in 't vervolg spreken zal van basis en top, ik bedoel de basale *helft*, resp. de top*helft* van het coleoptiel. Voordat ik dan ook de benoodigde kapjes of cylindertjes aanbracht, werd met Oostindische inkt een zeer fijn streepje op de helft van het coleoptiel aangebracht, om zoodoende steeds georiënteerd te zijn. Om de topkromming zuiver waar te kunnen nemen, heb ik het basale deel, na zijne verlichting vastgezet door een nauwkeurig passend, onbuigzaam cylindertje van bladtin, hetgeen ik vervaardigde door het bladtin ettelijke malen om een klein glazen buisje, van de wijdte van het coleoptiel te rollen. Tijdens de verlichting van de basis wordt het topgedeelte door een nauwkeurig passend kapje van bladtin afgedekt. Een werkelijk zeer groote experimenteele moeilijkheid is nu de gevoeligheid voor contactprikkels van het coleoptiel. We moeten zeer voorzichtig te werk gaan, terwijl kennis der contactkrommingen als zoodanig, een eerste vereischte is. Zoo moeten we b.v. vooral oppassen, dat het cylindertje

of kapje niet met zijn rand, door scheef aanbrengen, eenzijdig tegen het coleoptiel blijft rusten, hetgeen toch zoo gemakkelijk plaats grijpt; het veroorzaakt zeer hinderlijke contactkrommingen, die ons op een dwaalspoor zouden kunnen leiden. We kunnen met waarschijnlijkheid zeggen, dat de reden waarom ROTHERT met zijne polariteitsproeven geen succes had, moet worden toegeschreven aan deze contactkrommingen, die hem onbekend waren.

Stellen we ons nu eerst tot taak om na te gaan of een eventueel basaal phototropisch krommingseffect naar den top wordt geleid dan dienen we in alle geval eerst de basis een zoo groote hoeveelheid licht toe te voeren, dat deze zich werkelijk kromt, om de zekerheid te hebben, dat aldaar het licht is gepercepieerd. Direct frappeert dan, *dat de basis enorm veel minder gevoelig is dan de top*, niettegenstaande ze, vooral bij de hoogere temperaturen, waarbij deze proeven plaats vonden, in voortreffelijkheid van groei bij den top niet ten achter stond. De gevoeligheidsbepaling deed ik, zooals in de eerste paragraaf is uiteengezet, en zoo vond ik, dat de hoeveelheid licht, die noodig is om bij 25—27° C,. na $1^1/_2$ uur een juist waarneembare maximale kromming te veroorzaken, voor de basis ligt bij 20000 M. K. S., terwijl ze voor den top, in den gegeven hoogere temperatuursomstandigheden, een waarde bereikt van slechts 13 M. K. S. Een zeer duidelijke basale kromming werd pas verkregen bij 50000 M. K. S., eene energiehoeveelheid, waarmede mijne eerste proeven werden verricht.

Het resultaat dezer eerste reeks proeven was, dat na een zoodanige basale verlichting nooit eene phototropische kromming van den top kon worden waargenomen. Aangezien het nu mogelijk was, dat het voor eene eventueele topkromming niet geheel overschillig was, met hoeveel licht de basis werd verlicht, werd nu een groote reeks van proeven aangezet, waarbij de basis met uiteenloopende hoeveelheden licht, te beginnen met 100 M. K. S. en geleidelijk opklimmend tot ettelijke duizende M. K. S., werd verlicht. Maar ook in geen enkel dezer gevallen kon topkromming worden waargenomen. *Hiermede is dus werkelijk het bestaan eener polariteit, eener irreversibiliteit, van de phototropische prikkelgeleiding bewezen.*

Om nu echter na te gaan, in hoeverre deze polariteit afhankelijk was van eenige invloedrijke uitwendige omstandigheden, speciaal eigenlijk met het oog op de zwaartekracht, werden twee nieuwe reeksen van proeven genomen, waarbij vooreerst daartoe geschikte coleoptielen gedurende de geheele proef in inversen stand werden gehouden, en daarnaast experimenten, waarbij de coleoptielen op de klinostaat met horizontale as werden bevestigd. Doch ook nu kon in *geen*

der beide proefnemingen ooit geleiding van de basis naar den top worden geconstateerd.

Met het oog op het groote verschil in gevoeligheid tusschen top en basis, werd in overweging genomen, in hoeverre het mogelijk zou kunnen zijn, dat in den top de gevoeligheid *daar*om zooveel grooter is, omdat ze over het algemeen voor het licht meer doorschijnend is dan de basis, doordat de blaadjes, die zich binnen het coleoptiel bevinden, dikwijls den top niet geheel opvullen, de blaadjes aldaar ook smaller en dunner zijn dan in de basis en dus van den top meer coleoptiel cellen direct eenzijdig worden getroffen dan van de basis, waar de blaadjes veel dikker en breeder zijn en behalve ondoorschijnendheid, ook een grooteren weerstand tegen eventueele krommingen opleveren. Om deze kwestie nader op te lossen werden in zeer jongen toestand de blaadjes uit het coleoptiel verwijderd, zoodat nu de basis even doorschijnend werd als de top. Doch de groote moeite, die hieraan ten koste moest worden gelegd, werd niet met een positief resultaat bekroond: de bladlooze coleoptielen gedroegen zich precies hetzelfde als de normale.

Gaan we thans over tot de mededeeling van eenige experimenten, wier resultaten aanleiding zouden kunnen geven tot een nieuw inzicht in het prikkelphysiologische proces. Steeds is in dit opstel sprake geweest van de polariteit van de phototropische prikkelgeleiding; maar men behoort zich vooral bewust te zijn, dat hetgeen, waarop onze terminologie berust, alleen maar het uiterlijk waarneembare effect betreft, hetgeen we zullen noemen het phototropisch krommingseffect; en wat we in den loop van dit onderzoek hebben vastgesteld is dan de polariteit, of liever de irreversibiliteit van het phototropisch krommingseffect. En de vraag zal nu beantwoord worden, in hoeverre of de top, al kromt hij zich bij de basale verlichting dan ook niet, toch door de verlichte basis wordt geïnfluenceerd. En hier komen we nu te staan voor het resultaat, dat wel degelijk de verdonkerde top door de verlichte basis wordt beïnvloed en wel in dien zin, dat de *top* er *gevoeliger* door wordt. Voor deze proef wordt de top door een nauwkeurig passend kapje bladtin afgedekt, vervolgens de basis verlicht; onmiddellijk daarna wordt de top bevrijd en de basis door een precies sluitend cylindertje van bladtin onbewegelijk gemaakt; vervolgens wordt de top verlicht ter bepaling van de hoeveelheid licht, die noodig is om na een half uur een maximale kromming te bewerkstelligen en terzelfder tijd contrôleplanten aangezet, waarvan de basis niet van te voren werd verlicht, maar die overigens, ter wille eener juister vergelijking, met kapjes en cylindertjes juist zoo waren bewerkt als de feitelijke proefplanten. Het

resultaat was nu, dat de hoeveelheid licht, die noodig is om bij 25—27° C, na een half uur een maximale topkromming te geven, voor de contrôleplanten bedroeg ongeveer 85 M. K. S., terwijl deze voor de plantjes, waarvan de basis van te voren verlicht was, een waarde bedroeg van slechts ongeveer 12 M. K. S. *Door verlichting van de basis was dus de top veel gevoeliger geworden.*

Dit feit is zeer merkwaardig; want laten we er direct den nadruk op leggen, dat het volstaan eener kleine lichthoeveelheid, om den top te doen krommen, ingeval de basis verlicht wordt, volstrekt geen kwestie is van summatie; immers treedt een werkzame summatie alleen op bij eenzijdige prikkeling, terwijl in het onderhavige geval de vermeerdering der gevoeligheid eene alzijdige is; summatie komt dus niet in aanmerking. Deze diffuse verrijking met lichtenergie zou eenigszins te vergelijken zijn met een alzijdige directe verlichting van den top; maar, en *hier druk ik zeer bijzonderlijk op*, uit de phototropische stemmingsleer weten we, dat door alzijdige verlichting de gevoeligheid juist achteruit gaat; *het gevoeligheidsbegrip in het onderhavig onderzoek staat dus vierkant tegenover het stemmingsbegrip en mag daar ook nooit mede geïdentificeerd worden.*

Hetzelfde nu wat gevonden werd betreffende den invloed van de verlichte basis op den top, bleek eveneens waar te zijn voor een invloed van den verlichten top op de verdonkerde basis.

Aangezien we hier in dit laatste geval voor de moeilijkheid stonden, dat het phototropisch krommingseffect *wèl* naar de basis wordt voortgeplant, werd drie minuten na de verlichting van den top, de bovenste helft van het coleoptiel weggeknipt. Die drie minuten, en hoogst waarschijnlijk nog wel minder, waren voldoende om de basis reeds den invloed eener topverlichting te doen ondergaan, ook weer in dien zin, *dat de basis gevoeliger wordt.* Contrôleproeven bewezen, dat door den gevoeligheidsstroom alleen, dus zonder daaropvolgende directe verlichting, nooit een basale kromming tot stand kwam. Met alles wat we van de geleiding van het krommingseffect uit den top weten, is het onwaarschijnlijk, dat in die drie minuten, een waarde, die waarschijnlijk nog kleiner kan genomen worden, reeds het krommingseffect in de basis zou zijn aangeland. We kunnen gerust zeggen, dat het ook hier, evenals bij de gevoeligheidsvermeerdering van den top, een gevoeligheidsstroom is, die als het ware bij wijze van een schok door de plant vaart op het moment der verlichting.

§ 4.

Op grond van bovenvermelde proeven, kunnen we zeggen, dat hier op zeer duidelijke wijze is gebleken, dat perceptie en reactie

twee geheel verschillende processen zijn. We hebben gezien, hoe door de verlichting bijna momentaan een gevoeligheidsstroom door het coleoptiel vaart, een gevoeligheidsstroom, waarin we dus de perceptie zien weerspiegelen. Maar deze gevoeligheidsstroom op zich zelf, geeft nooit het aanzijn aan een krommingseffect; hiervoor is directe verlichting noodig, dus als het ware een ander, een tweede physiologisch principe van het licht, dat een op zichzelf staand proces, het krommingseffect, in het leven roept, wat zich dus tot op zekere hoogte onafhankelijk van het perceptieproces manifesteert. En zoo zijn we dan ook gerechtigd, bij eene eventueele verklaring van bovenvermelde feiten, het geïsoleerd verloopen van deze twee lichtphysiologische processen, ook als zoodanig in onze hypothese tot uiting te brengen; en zoo zou het mogelijk kunnen zijn, dat de resultaten van bovenvermelde onderzoekingen met eenige waarschijnlijkheid ons een stap verder brachten tot de oplossing van het phototropisch prikkelproces. Hieronder zal getracht worden de hier genoemde feiten in eene hypothese tot uiting te brengen, die wellicht tot nieuwe onderzoekingen op prikkelphysiologisch gebied kan voeren.

Staan we dan vooreerst stil bij het werkelijk zoo frappante feit, dat de basis zoo enorm veel minder gevoelig is dan de top. Bedenken we wel, dat we hier voor het verschijnsel staan, dat aan een en hetzelfde kleine orgaan twee deelen zouden aanwezig zijn, slechts ongeveer 1 cM. van elkaar verwijderd en met slechts ongeveer één dag leeftijdsverschil, en die een verschil van lichtgevoeligheid zouden vertoonen in dien zin, dat de top 1500 maal gevoeliger zou zijn dan de basis. De vraag is, kan een dergelijk gevoeligheidsverschil beantwoorden aan een normalen toestand; kan ze opgevat worden als een werkelijk onder alle omstandigheden, buiten iedere verlichting ook reeds bestaande praedispositie, buiten iedere verlichting ook reeds bestaande feitelijke constitutie van het protoplasma? Is het waarschijnlijk, dat het plasma van een en hetzelfde jonge, in al zijn deelen sterk groeiende, levenskrachtige weefsel na verloop van *één* dag zoo enorm in gevoeligheid achteruit kan gaan, dat de top een bijna spreekwoordelijke gevoeligheid bezit, terwijl ten opzichte van de basis er zelfs een tijd is geweest, en ik denk daarbij aan Darwin, dat deze als ongevoelig voor licht werd beschouwd? Een zoodanig verschijnsel moet op wat anders berusten dan op een gevoeligheidsvermindering in den gewonen zin van het woord. Het wijst op een zekeren bepaalden invloed, die de *verlichting op zichzelf* op het coleoptiel uitoefent. Het wijst op een zekere verandering, die de plant door de verlichting heeft ondergaan. En waar we in deze polaire tegenstelling der gevoeligheid in top en basis, geneigd zijn te

zien doorschemeren de polariteit der prikkelgeleiding, daar rijmt zich het aannemen van een verandering, die door het *licht zelf* wordt teweeggebracht, met het feit, dat de polariteit der phototropische prikkelgeleiding ook niet geïnfluenceerd wordt door uitwendige omstandigheden, die buiten de feitelijke verlichting liggen.

Deze specifieke verandering nu, die de plant onder invloed der verlichting, door het licht zelf ondergaat, zullen we noemen den *phototonus.* Den phototonus zien we dan het verschil in gevoeligheid bewerkstelligen tusschen top en basis en op grond hiervan, in laatste instantie ook de polariteit der prikkelgeleiding.

In de vorige paragraaf is met klem erop gewezen, dat deze phototonus volstrekt niet vergeleken mag worden met het „stemmingsverschijnsel." Deze phototonus uit zich als een gevoeligheidsgolf, die in korten tijd het plantenorgaan doorstroomt, en, op grond der experimenten, geïsoleerd moet worden beschouwd van het phototropisch krommingseffect. Uit de proeven betreffende het gevoeliger worden van de basis door topverlichting blijkt, dat het gevoeligheidsproces primair is, het krommingseffect secundair. De snelheid, waarmee de phototonus zich over het coleoptiel verspreidt, in verband gebracht met de hoogst opmerkelijke polaire tegenstelling in gevoeligheid van top en basis, doet het vermoeden ontstaan, dat we hier te maken hebben met een polaire verplaatsing, gevolgd door een polaire opeenhooping van ionen; in den top een accumulatie van bizonder lichtgevoelige, in de basis van veel minder lichtgevoelige ionen; en het is dit proces, dat zich bij de verlichting het eerst manifesteert, deze phototonus zou dus het feitelijke perceptieproces zijn; de experimenten bewijzen, dat dit een op zichzelf staand proces is. Als secundair proces krijgen we dan den specifieken invloed van het directe licht op de beide ionenaccumulaties; ook dit is een op zichzelf staand proces en zal hoogst waarschijnlijk zijn van chemischen aard, dus een photochemisch proces. [1]) Dit photochemische proces veroorzaakt het krommingseffect, terwijl wij in het midden laten, in hoeverre de feitelijke kromming hare directe oorzaak vindt in eene eventueele, door het photochemisme opgewekte permeabiliteitsverandering. De zeer lichtgevoelige ionen in den top veroorzaken daar ter plaatse dan ook een zeer intensief photochemisch proces, dat op zijn beurt het aanzijn geeft aan een eveneens zeer krachtige voortplanting naar de basaal gelegen deelen, terwijl in de basis de weinig lichtgevoelige ionen een zwak basaal photochemisch proces veroorzaken met eene naar evenredigheid ook zwakke geleiding, een geleiding die we praktisch

---

[1]) A. H. Blaauw. Die Perzeption des Lichtes. (Recueil des Travaux Botaniques Néerlandais. Vol 5.

als nul kunnen beschouwen, welk feit dan het aanzijn geeft aan het verschijnsel der irreversibiliteit van de phototropische prikkelgeleiding.

Stellen we ons op het algemeen prikkelphysiologische standpunt, dat daar, waar geen of weinig gevoeligheid is, ook geen, resp. weinig prikkelgeleiding is te verwachten, dan wordt de bekende traagheid der plantaardige phototropische prikkelgeleiding verklaard door de zoo weinig gevoelige basis.

Dus, resumeerende, hebben we het phototropische prikkelproces weten te analyseeren in het primaire, electro-physiologische perceptieproces, dat de merkwaardige polaire gevoeligheidsverdeeling tusschen top en basis veroorzaakt en daardoor de feitelijke oorzaak is geworden van de irreversibiliteit van het phototropisch krommingseffect, en daarnaast, secundair, het photochemische proces, dat de kromming teweeg brengt. Mogelijkerwijs zouden we de vermindering van het phototropische krommingseffect door grootere energiehoeveelheden, alsook de rectipetaliteit kunnen terugvoeren tot het ontstaan van polarisatie-stroomen, waartoe de polaire ionenopeenhoopingen op zich zelf weer aanleiding geven.

Utrecht, September 1911.

Aardkunde. — De Heer C. E. A. Wichmann biedt eene mededeeling aan van den Heer M. Koperberg: „*Aanteekeningen over het Sopoetan-Gebergte in de Minahassa.*" *Tweede gedeelte.*

(Mede aangeboden door den Heer W. H. Julius).

De uitbarsting van 1906.

Volgens het officiëele telegram van den Resident van Menado en een mededeeling van den heer A. Limburg, den verdienstelijken waarnemer der aardbevings-verschijnselen te Tomohon, beide opgenomen in het Natuurkundig Tijdschrift voor Nederlandsch-Indië, Dl. LXVII, blz. 55/58, werden de teekens van nieuwe vulkanische werking in het Sopoetan-gebergte in de omgeving het eerst waargenomen den 17en Juni 's morgens vroeg in den vorm van een zware rookkolom, waaraan zich sedert af en toe lichte asch- en modderregens paarden, o.a. te Amoerang en te Tondano. Er was volgens inlandsche berichtgevers op ca. 800 M. van den Sopoetan-krater een nieuwe krater ontstaan, ca. $^{1}/_{4}$ bouw groot, dus ± 1750 M^2, en bij cirkelvorm dus 45 à 50 M. wijd, waaruit gruis en steenen in gloeienden toestand tot een hoogte van omstreeks 300 M. werden opgeworpen, welke

teruggevallen rondom het gat een op 21 Juni reeds ongeveer 300 M. breeden en tot 10 M. hoogen wal vormden.

Na dien is de plaats in Juli tot September enkele malen bezocht door den heer S. SCHOCH Dr. theol., hulpprediker destijds te Sonder. Een beschrijving van een dier tochten in het te Menado in het Maleisch verschijnende weekblad Tjehaja-Sijang van 15 Sept. 1906 en inlichtingen mij welwillend door Dr. SCHOCH verstrekt, stellen mij in staat die berichten aan te vullen, hoewel de toedracht niet volledig is opgehelderd.

Wederom was het atrio van den ouden Rindengan-vulkaan benoorden den Sopoetan-kegel het tooneel der verschijnselen; doch terwijl in 1901 de werking zich openbaarde aan het einde van den vroeger (Eerste gedeelte, blz. 118) besproken, van den Sopoetan uitgaanden heuvelrug, daar waar deze aan de Pentoe afbreekt, geschiedde dit thans in het gedeelte der ringvlakte opwaarts van dien rug en door dezen tot een afzonderlijke kom gemaakt. Er zijn daar twee nieuwe vlakken- of sinter-kegels verrezen, omgeven door een blokken-veld, een en ander op het kaartje in het Eerste gedeelte dezer Aanteekeningen (Verslag van de Gewone Vergadering der Wis- en Natuurkundige Afdeeling van 24 Juni 1911, blz. 117) ingeschetst volgens de aanwijzingen van den heer SCHOCH. De hoogte van den noord-westelijken kegel, op het kaartje met **4** aangeduid, boven de dalvlakte wordt geschat op ongeveer $^1/_3$ van dien van den Sopoetan, dus op omstreeks 150 M., die van den zuid-oostelijken kegel op 40 M., en die van den rand van het blokkenveld aan de zijde van den Ketengen-wand op ± 15 M., nabij de Solfatare van 1901 op ongeveer 3 à 4 vadem (= 5 à 7 M.). Meer naar den kegel toe was de blokken-stroom veel dikker. Onder de enkele sinterschollen werden er gezien met afmetingen van meer dan twee vadem (3.5 M.).

Van deze geheele, veilig op een volume van meer dan tien millioen kub. meter te schatten gruis- en steen-massa was begin Juni nog niets aanwezig. Zij is in de tweede helft van Juni en in Juli te voorschijn gekomen en geleidelijk „in den vorm van een „breeden zwarten en rooden stroom" voortgeschoven in de richting der solfatare van 1901 [1]), tot waar zij tijdens het eerste bezoek van Dr. SCHOCH, midden Juli, reeds was genaderd. Sedert schijnt zij tot stilstand te zijn gekomen, zoodat de solfatare zelf niet is onder

[1]) „....laloe disorong dengan gagah ka sabelah barat laoet sampai kepada „kawah jang meletoes pada tahon 1901, maka roepanja soeatoe koeala hitam „dan merah amat lebar jang kebatoe batoean didjalannja". Dr. SCHOCH in Tjehaja-Sijang l.c.

gedekt. Op 18 Augustus stond de heer SCHOCH daar tegen de „hooge, op zich zelf staande massa aan", doch de steenen waren toen nog zoo heet en dampten zoo sterk, dat elke gedachte aan opklimmen moest worden opgegeven. Dit lukte eerst in September, „na een lastige klim wijl de steenen zoo los lagen". Op de bovenvlakte werden door den heer SCHOCH groote voren waargenomen, gericht volgens het voortschuiven en ongetwijfeld daardoor veroorzaakt, als het ware „een doodsch bergland in het klein, met heuvels „en dalen verloopende in de richting naar de solfatare van 1901".

In overeenstemming met de vroeger (Eerste gedeelte, blz. 114) uitgesproken meening, dat de opening waaruit een dergelijke massa langzaam naar buiten is geschoven, moet liggen onder het hoogste punt, moet die van 1906 aan den kegel 4 haar uitgangspunt hebben genomen, wat ook de eind-indruk is dien de heer SCHOCH heeft gekregen, en door een mij indertijd gezonden, thans in het Menado-archief te Batavia voorhanden photographie der steen- en gruismassa duidelijk wordt aangetoond. Nadere bevestiging geven de mededeelingen van inlanders dat die kegel het eerst heeft gewerkt. Klaarblijkelijk is dit de nieuwe krater waarvan sprake is in de eerste berichten, van den Resident en den heer LIMBURG

Aanvankelijk heeft dus ter plaatse van kegel 4 een werkelijke uitbarsting plaats gegrepen uit een nieuwen krater, welke zich binnen een paar dagen met een wal omgaf. Doch reeds op 21 Juni vertoonde zich de gloeiende sinter- en gruismassa. Zoo althans moet m. i. de aanduiding in laatstgemeld bericht worden verklaard, dat die krater „uit twee openingen schijnt te bestaan, die wel één zullen „worden, daar zich tusschen deze openingen slechts een gloeiende „massa als scheidswand bevindt". Hierbij is op te merken dat ook aan den Roeang aan den rand van de sinter-massa en van den krater plaatselijk krachtige fumarolen de aanwezigheid van kanalen of ondicht gebleven partijen aanduidden. (Verg. mijn reeds aangehaald verslag, Jaarb. v. h. Mijnwezen van 1909 Pl. 12).

Of en hoever de kegel 5 aan de vorming van den blokken-stroom heeft deelgenomen is uit de berichten niet met zekerheid af te leiden. Midden Juli en op 18 Augustus vond de heer SCHOCH dezen kegel in krachtige eruptieve werking. Uit een gat aan de zuidzijde van den top werden gloeiende steenen en gruis te midden van een vuurzuil en een groote dichte rookkolom tot wellicht 100 M. boven den krater uitgeworpen en vielen op de flanken neer, zoodat dit bergje geleidelijk hooger werd. Daarbij werden knallen gehoord, gelijk dit door den heer LIMBURG van den eerst in werking zijnden krater wordt vermeld, welke echter op 18 Augustus reeds belangrijk

minder heftig waren dan een maand terug. Te voren schijnt het materiaal, uit dezen krater of den kegel 4, ook tot verder te zijn uitgeworpen; de heer SCHOCH vond althans, bij den terugtocht niet den Kĕtengĕn doch een van de Sempoe-toppen zelf beklimmend, op de helling, (wat op ons kaartje het oostwaarts aansluitende voorgebergte moet zijn), nog vele kennelijk versche steenen. De werking van den krater 5 scheen zich af en toe te verplaatsen; herhaaldelijk zag de heer SCHOCH dat zuidwaarts van, dus achter de vuur- en rook-zuil een nieuwe rookwolk te voorschijn kwam en steenen werden opgeworpen, een verschijnsel dat echter telkens slechts kort duurde.

De werking van den kegel 4 bepaalde zich destijds tot het uitstooten van witte en blauwe rook aan de buitenzijde, terwijl een gedruisch werd vernomen „als het geluid van dichtbijzijnden donder „of als van zware branding welke op een koraalrif breekt". (Het aangehaalde maleische reis-verhaal). Hij was dus toen betrekkelijk rustig, en het is niet te verwonderen dat de heer SCHOCH aanvankelijk niet dezen doch kegel 5 als den hoofdzetel der werkzaamheid en het uitgangspunt van den blokkenstroom beschouwde, waarbij nog kwam dat de hoogte van dezen toen door de overdekking met zand en gruis glad afhellenden puntigen berg werd overschat. Daarover deelde mij de heer SCHOCH nog mede: „Door de heftige winden in Augustus „en September is echter al dat zand en gruis verwaaid en zijn de „naakte steenblokken alleen overgebleven, waardoor zijn aanzien was „als van een hooge benteng. Dat hij in September hooger was dan „in Augustus, is gezichtsbedrog geweest door de grootere klaarheid „van den dampkring in September en doordat ik er toen vlak bij ben „geweest." Dit steengeraamte rookte toen zeer sterk uit alle zijden, terwijl de steenen van de helling opgeraapt nog zeer heet waren. Daarentegen was de kegel 5 volkomen uitgedoofd; de bodem van zijn trechtervormigen krater was „geheel droog, zandig en zonder eenige rook." Zijn werkzaamheid, hoe belangrijk en indrukwekkend ook, is dus slechts een voorbijgaande episode geweest in het geheel der verschijnselen van 1906.

Het zou zeker opmerkelijk zijn zoo de blokken- en gruis-massa's uit twee onderscheiden krater-openingen waren te voorschijn gekomen en zich tot één stroom zouden hebben vereenigd, zonder in het relief een spoor van die tweeërlei herkomst te hebben achtergelaten. Slechts nader plaatselijk onderzoek zou hier misschien de gewenschte zekerheid kunnen geven. Ik moet er mij dus toe bepalen te wijzen — als hypothese desnoods — op de mogelijkheid, m. i. zelfs waarschijnlijkheid, dat de toedracht deze is geweest: Ter plaatse van den kegel 4,

waar, naar den heer LIMBURG werd medegedeeld, reeds einde Mei werking in den grond was te bespeuren, vermoedelijk bestaande in geringe opheffing, en alleen dáár is de gruis- en sinter-massa te voorschijn gekomen, aanvankelijk explosief, zoodat er zich een ringwal opstapelde, die daarna bij het rustiger opschuiven der massa werd gevuld en opgehoogd, als krater onkenbaar was geworden en bij het verdere proces van opschuiven en uitbreiden der massa naar alle zijden, (de heer SCHOCH vergeleek de uitbreiding der steenenvlakte met die der kringen in het water als een steen er in ploft), slechts als hooger gedeelte moest behouden blijven. Bij 5 was gelijktijdig met of kort na het begin een andere krateropening ontstaan, en de daar met groote kracht explosief ontwijkende gassen en dampen hebben, toen de steenmassa zoover was gekomen, dit materiaal eveneens, doch hier bij wijze van remanieering, tot een ringwal opgestapeld, die nu in tegenstelling met het bij 4 gebeurde als wel ontwikkelde kraterkegel behouden bleef, omdat de kracht eerst verflauwde toen het opschuiven reeds had opgehouden en dus de ruimte binnen den ringwal evenmin als van onder ook van terzijde blijvend werd opgevuld. De hooger aangehaalde bevinding van den heer SCHOCH omtrent den toestand van dezen krater in September steunt m. i. deze hypothese.

Het zou zelfs kunnen zijn, dat het ontstaan en de werkzaamheid van den kraterheuvel 5 geheel als een secundair verschijnsel moet worden opgevat. Er bevond zich daar, aan den voet van den Sopoetankegel, links van de thans geheel ondergedekte oorsprongs-geulen der Pentoe, een vochtige plek in de overigens drooge en dorre gruisvlakte, een enkele centimeters diepe waterplas, bekend als Ranoe Menono en reeds vermeld door KOORDERS, die vlak daarbij bivakkeerde. Er is daar blijkbaar eenige permanente water-aandrang, misschien afkomstig van infiltraties uit den Sopoetan-krater, doch tot een hydrostatisch niveau van slechts enkele centimeters boven den grond. Toen daar de gloeiende steenmassa aankwam moest plotseling met eruptieve kracht verdamping intreden, waarbij dan het losse materiaal van den steenstroom evenzeer tot een kraterwal kan zijn geschikt, als dit door eruptie uit een krater kon geschieden. Om dien vorm daar ter plaatse behouden te doen blijven was ook in deze toedracht slechts noodig dat zoolang het voortbewegen nog in vollen gang was de remanieerende werking nog niet te zeer was afgenomen, d. w. z. het aankomende materiaal hier nog niet beduidend was afgekoeld. En dit mag wel worden aangenomen, waar de heer SCHOCH nog op 18 Augustus den tot rust gekomen stroom ook aan het einde bij de solfatare van 1901, dus omstreeks 600 M. van het uitgangspunt, nog sterk zag rooken, en de massa daar toen nog te heet bevond om

een beklimming te kunnen beproeven, terwijl de kegel 5 slechts ongeveer 200 M. van het uitgangspunt is verwijderd. De opgemerkte onregelmatigheid in de eruptieve werking aan den kegel 5 laat zich m. i. beter met deze verklaring vereenigen dan met de ondersteld̃e aanwezigheid aldaar van een werkelijken primairen krater. Is die verklaring juist dan zou deze als dan geheel parasitaire krater slechts gewerkt hebben met materiaal van den stroom, terwijl kegel 4 aanvankelijk, evenals de solfatare 1901, ook materiaal van anderen aard, o.a. het lichtgekleurde van den ouden kraterbodem, moet hebben opgeworpen. Inderdaad bevonden zich bij de mij indertijd door Dr. Schoch gezonden donkere, sinterige of slakkige monsters ook grijze, witte en geele stukken welke uitsluitend van kegel 4 afkomstig zijn, terwijl de stroom en de kegel 5 geheel bestaan uit het donkere, sinterige of slakkige, den heer Schoch aan coke herinnerende materiaal, dat in petrographische geaardheid met het eigenlijke Sopoetan-materiaal schijnt overeen te stemmen. Tot nader onderzoek dezer monsters heeft mij de gelegenheid ontbroken. Een ernstig bezwaar tegen zulk een secundair, zuiver hydro-thermisch ontstaan vormen de vuurverschijnselen; Dr. Schoch spreekt zelfs van een af en toe zichtbare vlammenmassa; dit kan echter door bij de heftige verdamping opgeworpen gloeiend gruis teweeggebracht zijn.

Iets dergelijks zou op kleinere schaal aan de solfatare van 1901 kunnen zijn geschied, zoo ook zij ware ondergedekt en de blokkenstroom niet juist even te voren ware tot staan gekomen. Deze solfatare schijnt langzamerhand te zijn verzwakt, doch was in Augustus 1906 naar het maleische reisverhaal van den heer Schoch weer met de oude kracht werkzaam, zoodat het ook hem onmogelijk was, om de zwavelreuk en de groote hitte van den bodem, in het gat af te dalen.

Met genoegzame zekerheid kan uit de berichten worden vastgesteld dat de „cokes”-massa bij haar tevoorschijnkomen niet in vloeibaren toestand verkeerde. De versintering heeft onderaards plaats gegrepen. Het verschijnsel vormt hierin, evenals in de wijze van uitbreken en voortbewegen, welke we ons ook hier meer als een over elkaar heen rollen dan als een door stuwen veroorzaakte voortschuiving hebben te denken, een herhaling van dat van den Roeang in 1904. (O. c. blz, 223/224 en 256/258). De verschillen vloeien voort uit het pre-existeerende terrein-relief en uit de betrekkelijke hoeveelheid van het uitgebraakte; aan den Roeang een betrekkelijk kleine krater die gevuld werd en van waar de massa langs een plooi van de bergflank afdaalde, hier een betrekkelijk groote dalkom, waarin de massa van één of twéé eruptie-punten afrolde en zich vrij uitspreidde, en niet groot genoeg was om zich tot eenigszins belangrijke hoogte tegen de

omgevende wanden op te stapelen, waardoor de op en om die eruptiepunten verrezen kegels hier behouden konden blijven, terwijl daarvan in de gevulde kraterruimte van den Roeang, zoo ze daar aanvankelijk ook zijn ontstaan, niets meer te herkennen was. Voor zoover ik mij herinneren kan van de door Dr. SCHOCH ingezonden photographie is de relief-vorm der tot rust gekomen massa, dat wat zij onder deze omstandigheden moest zijn, een geleidelijk afloopende steenhoop overheerscht door de twee kegelvormige verhoogingen en naar de vrije zijden een betrekkelijk klein en niet al te steil talud waar omheen nog wat los materiaal verspreid. Vermoedelijk past zich in het noordwesten, tegen het van den Sopoetan-kegel uitstralende ruggetje, de omtrek van de steenmassa meer aan de hoogtelijnen aan dan de inschetsing op het kaartje aangeeft, en zou ook bij opneming het Pentoe-bed meer onder gedekt blijken; zóó zal het anders eenigszins raadselachtige stroomvormige einde nabij de solfatare van 1901 moeten worden opgehelderd. Ik heb echter geen vrijheid gevonden van de aanwijzingen van den heer SCHOCH af te wijken.

Komt er te eeniger tijd een „Nachschub" van grooten omvang, dan zal vooreerst het atrio verder worden opgevuld, en dan een blokkenstroom in het Pentoe-ravijn afwaarts gaan. De overeenstemming met den Roeang zou dan, of reeds nu zoo de hoeveelheid van het nieuwe materiaal grooter ware geweest, zonder meer duidelijk zijn. Een andere stroom zou zich dan kunnen verspreiden in de naar zuid, naar Tombatoe, afloopende gruisvelden tusschen Sopoetan en Manimporok. Bij vulkanen en vooral hier geldt echter in hooge mate: le vraisemblable c'est l'imprévu; en het zou best kunnen zijn dat de sinterhaard dan in den Sempoe-ringwal een uitweg zoekt en dan blokkenstroomen de Masem of de richting naar Kelelondei zouden kunnen inslaan.

Latere berichten ontbreken; men mag aannemen dat sedert September 1906 het rooken van kegel 4, feitelijk de eenige nawerking, geleidelijk heeft opgehouden. Eerst van 5 of 7 Juni 1907 wordt wederom werking vermeld, (Nat. Tijdschr. v. N. I. Dl. LXVIII blz. 120), met een hevigheid „overeenkomende met die van het voorgaande jaar," (A. LIMBURG); uit den toen ontstanen krater, — ongelukkig blijkt niet welke der beide kraterkegels is bedoeld, — „stegen zware rookkolommen omhoog; des avonds was een vuurgloed waarneembaar." (Controleur van Amoerang). Tot een grooten „Nachschub" is het toen niet gekomen; dit blijkt uit het hoogerg ezegde. Vermoedelijk is zelfs weinig of geen materiaal naar buiten gekomen, anders zou allicht de solfatare van 1901 gedeeltelijk of geheel zijn verstopt geraakt, en dat zou spoedig zijn bemerkt. Het bericht van den Controleur van

Tondano dat op 25 Juni na de aardbeving van dien dag [1]) verhoogde werking van den Sopoetan was waar te nemen, doet onderstellen dat destijds de werking reeds weer aan het afnemen was geweest. Voorbijgaand en zonder blijvende gevolgen als de verschijnselen van dit jaar blijkbaar waren, hebben zij echter m. i. belang als een teeken dat de haard nog niet heeft uitgewerkt en bij hervatting wèl denzelfden weg zou kiezen.

Na dien is in de berichten van vulkanische verschijnselen in het Sopoetan-gebergte en in de Minahassa niets meer vermeld. Prof. Dr. WICHMANN was zoo vriendelijk mij opmerkzaam te maken op een voordracht van JOH. AHLBURG, (Monatsberichte der Deutschen Geologischen Gesellschaft, 1910 No. 3 blz. 191 en No. 11 blz. 665), die in 1909 N. Celebes en de Minahassa heeft bezocht. Omtrent het Sopoetan-gebergte komt daarin, na een inmiddels door WICHMANN tot hare juiste waarde teruggebrachte aanteekening omtrent de voorgeschiedenis [2]), het volgende voor:

„Noch vor einigen Jahren ereignete zich ein neuer Ausbruch; bei „diesem ganz unvermuteten Ausbruche trat in der Senke zwischen „Soputan und Kelelondei eine gewaltige Lavamasse aus, die noch „heute" (dus 1909 of 1910), „im Innern glühend ist und in Be„wegung zu sein scheint. Dieser Lavaausbruch ist um so bemerkens„werter, als grössere Lavaergüsse in der Minahassa, wie überhaupt „im Indischen Archipel zu den Seltenheiten gehören"; (l.c. blz. 193) en „. . . . Die Senke (zwischen Soputan und Kelelondei) steigt etwa „150 m. (gerechnet vom Kessel zwischen Soputan, Manimporok und „Sempoe, dem Lagerplatz der Gebrüder SARASIN) empor, und in „ihrem oberen Teile gewahrt man — vom Soputankrater ostrand „besonders schön zu sehen — einen flachen, langgestreckten Lava„kegel. Der Kegel liegt dem Soputanhang zu; die Oberfläche zeigt „deutliche Einbrüche und klaffende Spaltenrisse nach der Soputan„seite (dem Steilhang des Kegels) zu; der Strom (nach Süden ge-

---

[1]) In de aardbevingsberichten (Nat. Tijdschr. l.c. blz. 174) worden van dien dag voor de Minahassa slechts vermeld een beweging om 1 u. 4 m. loc. t. te Ratahan en in den nacht van 25 op 26 omstreeks 1u. loc. t. Het is niet duidelijk welke beving bedoeld is.

[2]) Ibid. 1910 No. 8/10: Ueber den Vulkan Soputan in der Minahassa, en 1911 No. 4: Ueber die Ausbrüche des Soputan in der Minahassa.

Op enkele mededeelingen van den heer AHLBURG over N. Celebes die met mijne waarnemingen in strijd zijn, hoop ik nader te kunnen terugkomen. Hier zij er op gewezen, dat waar de schrijver het vulkaan-gebergte doet bestaan uit den Manimporok, Kelelondei en Sopoetan, de verdere opgaaf „von diesen ist besonders der „Soputan in neuerer Zeit wieder in Tätigkeit getreten", in zoover niet juist is, dat de Soepoetan-kegel geheel buiten de eruptieve verschijnselen staat.

„richtet) teilt sich an der Ostböschung der Senke (am Kelelondei); „die Oberfläche zeigt typische Blocklava; aus dem Innern aufsteigende „Dämpfe (die im Verein mit der ausstrahlenden Hitze ein Näher- „kommen verhinderten) färben die Kruste weisz und gelb. Der „Ausbruch fand statt am 18 Juni 1908[1]) (nach Angabe des Hukum „tua von Langowan), ohne vorherige Erderschütterungen. Bemer- „kenswert ist, dasz der neue Kegel unterhalb der Hauptfumarole „des Soputankraterrandes (Ostseite) gelegen ist, dasz in derselben „Richtung der tätige Masemkrater und die Schlammpfuhle bei „Langowan, endlich die heiszen Quellen bei Passo und ganz im „Osten der neugebildete Parasit Batu Angus baru (Strasse von Lembe) „liegen. . . . .”

„Hinzufügen will ich noch zu diesem Berichte, dasz ich mich der „Lavamassa auf ca. 400 m. genähert und mit einem Zeissglas meine „Beobachtungen (auch kleine Skizzen danach) gemacht habe.” (l.c. blz. 667/668).

Tot recht begrip dezer mededeelingen, ook aan de hand van ons kaartje, zij opgemerkt allereerst dat daarin voor oost overal noordoost zal moeten gelezen worden[2]), en voorts dat de naam Kelelondei gebezigd moet zijn in den zin der SARASIN's, dus voor de verheffing op het kaartje Sempoe genoemd. Dat de inzinking tusschen die beide bergen door een rand in tweeën is gesplitst is den steller dan echter ontgaan, tenzij sedert 1906 de nieuwe massa een groote honderd meter hooger zou zijn opgestapeld, en dus de Kĕtengen-wand zou hebben opgehouden een kenmerkende lijn te zijn in dit berglandschap. Maar dan had vrij zeker de solfatare van 1901 moeten zijn onder gedekt en door de beide overlaten de massa uit de dalkom stroomvormig naar buiten moeten zijn getreden. Dat van zulke dan inderdaad geweldige veranderingen ook zonder den heer AHLBURG niets bekend zou zijn geworden, waar in de Minahassa en in de nabijheid

[1]) Een schrijf- of drukfout voor 1906; daarop wijst ook het begin der eerste aanhaling.

[2]) Het eerste het beste kaartje van de Minahassa leert dat de lijn Sopoetan—Batoe angoes baroe naar N.O. loopt. Eenigszins zonderling klinkt dat de heer A. den Sopoetan, over het nabij gelegen Langowan en Passo, dan echter pl.m. de geheele Midden- en Noord-Minahassa en de daarin liggende talrijke vulkanen en vulkaan-groepen overspringend, in verband brengt met den Batoe angoes baroe. Op bescheidener wijs is die hydrothermale lijn naar ik meen het eerst door KOORDERS aangegeven. In een land zoo vol vulkanen, warme, gas- en modderbronnen zijn dergelijke aligneeringen natuurlijk in allerlei richtingen mogelijk. Zonderling is het ook dat hier de Batoe angoes baroe zonder meer als parasiet wordt genoemd, waardoor een buitenstaander allicht zou meenen met een parasiet van den Sopoetan te maken te hebben. Een parasiet is het, maar van een geheel ander vulkaanstelsel, ver weg in het uiterste noordoosten van de Minahassa.

nauwgezette Europeesche waarnemers gevestigd zijn die met wetenschappelijken ernst gegevens verzamelen, is toch wel zeer onwaarschijnlijk. Om wat er staat en meer nog om wat er niet staat, meen ik dat de heer A. in werkelijkheid niets meer heeft gezien en kunnen zien dan wat in het vorenstaande naar de aanwijzingen van Dr. Schoch is beschreven. Alleen zou misschien in 1907 wat meer nieuw materiaal kunnen zijn bijgekomen, en alsdan de kegel 5, welken m. i. slechts een ephemeer bestaan is toe te kennen, verdwenen kunnen zijn. Ik kan mij echter voorstellen dat van uit den noordoostelijken Sopoetan-kraterrand uit de hoogte gezien slechts de kegel 4 opviel, en de zooveel lagere kegel 5 als onbeduidende verheffing van boven af onopgemerkt bleef.

Juist aan de omstandigheid dat de heer Ahlburg de nieuwe massa aanschouwde van den Sopoetan-kraterrand, dus van een andere zijde dan de heer Schoch, ontleenen deze mededeelingen niettemin zekere waarde als aanvulling en bevestiging van die van laatstgenoemden berichtgever. De massa vertoonde zich zooals zij zich naar onze voorstelling van dat hoog gelegen punt vertoonen moet, van alle dalwaarts gekeerde zijden flauw oploopend naar de excentrisch gelegen verheffing van krater 4, aan welks achterzijde de Sopoetan-flank vrije ontwikkeling verhinderde, terwijl de hoofdmassa zich natuurlijk dalwaarts bewoog, zoodat aan de zijde van den Sopoetan een steiler talud en de aanvankelijke onregelmatigheden bewaard konden blijven. Dat het hoogste gedeelte niet als kraterkegel is herkend is niet te verwonderen, als men bedenkt dat hier, — anders dan aan den Roeang, — prop-massa en rand zich niet differentieeren. Daarentegen schijnen de richtingen der stroomsgewijze uitbreiding, op het kaartje door pijlen aangeduid, van bovenaf duidelijker te zijn, omdat zóó beter overzicht verkregen kon worden dan voor den heer Schoch van uit veel lagere standpunten mogelijk was.

Er blijkt niet of het inwendig gloeien, het van binnen uit opstijgen van dampen en de uitstralende hitte op den geheelen omvang der massa betrekking hadden, dan wel beperkt waren tot het hoogste gedeelte, en wat aanleiding gegeven heeft tot de meening dat de massa nog in beweging zou zijn. Is deze opmerking gegrond dan komt het mij waarschijnlijker voor dat een „Nachschub" is ingetreden, kort vóór het bezoek van den heer A. en zonder de in de omgeving merkbare bijverschijnselen.

In een enkel opzicht lijken de mededeelingen in strijd met hetgeen ik heb gemeend uit die van den heer Schoch te mogen afleiden, waar de heer A. spreekt van lava of bloklava en zelfs van een lavakegel, in zoover dit, in onderscheiding van sinter, kan geacht

worden te beteekenen dat de massa in gesmolten toestand aan den dag is gekomen en eerst daarna in compacte gesteenteblokken is gestold. Zijne nadere aanteekening dat hij zijn waarnemingen door een verrekijker heeft gedaan doet mij echter gelooven dat met die termen niet bepaald een zoodanige nauwere habitueele begrenzing is bedoeld. Ik vind dus geen aanleiding mijne meening te wijzigen dat, als bij den Roeang, versintering aan het werk is geweest, welke ik als wezenlijk beschouw voor dit soort erupties, bestaande in het langzaam, dus niet explosief, te voorschijn komen van vast materiaal in blokken en gruis. Een echte lava-eruptie hier zou merkwaardig genoeg zijn om te doen hopen dat nadere berichten uit de Minahassa de nu ontstane onzekerheid spoedig mogen opheffen.

Ook bij de verschijnselen van 1906, en naar uit het aangehaalde kan worden afgeleid tot in 1909, heeft de eigenlijke Sopoetan geenerlei verhooging van werking getoond, evenmin als tijdens de overigens zooveel minder beteekenende verschijnselen van 1901. Het negatieve feit dat deze indrukwekkende en alles behalve uitgewerkt lijkende krater [1]) geheel passief bleef bij alles wat er aan vulkanische verschijnselen aan zijn voet plaats greep, is misschien niet minder merkwaardig dan de positieve feiten-reeks zelf, en kan ons slechts opnieuw versterken in de opvatting dat de eigenlijke oorzaak dezer recente werkingen, de vermoedelijk op zich zelf reeds niet primaire magma-haard, op geringe diepte zetelt. Niet minder opmerkelijk is dat, terwijl om de plaats in zekeren zin gezegd zou kunnen worden dat de oude Rindengan-vulkaan zijne werkzaamheid heeft hervat, het te voorschijn gekomen materiaal gelijk gezegd petrographisch overeen schijnt te komen met dat der eigenlijke Sopoetan-erupties.

Het ligt nu voor de hand verband te zoeken tusschen de verschijnselen van 1901 en van 1906/1909. Doch de aard van het verband is niet zoo dadelijk in te zien, en in elk geval niet zoodanig dat de eerste een directe voorbode van de laatste moeten geweest zijn; daarvoor was telkens het gebeurde te zeer gelocaliseerd, tot plekken die voor de beide gevallen 600 M. uiteenliggen. Men zou zich van den

[1]) De meening van den heer Ahlburg (l.c. blz. 193 en 666), dat de kraterbodem zich sedert de uitbarting van 1838(?) uit onbekende diepte tot 200 en 100 M. onder den rand, door afstorting der zijwanden, zou hebben verhoogd kan ik niet geheel toegeven. In 1899 en 1901 heb ik, evenzeer als de heer A. in 1909, aan den voet der afstortingshalden den m. i. kennelijk nog oorspronkelijken bodem, met zijne bocca's aan de zuidzijde kunnen zien, overal daar waar mij de „horror vacui" en het profiel van den kraterwand onder het standpunt niet verhinderden naar beneden te kijken. De zinsnede van Rinne, waarop A. zich beroept, ook aangehaald door Wichmann in zijne kritiek (l.c. blz. 593), schijnt mij dan ook niet te beteekenen wat A. er blijkbaar uit heeft gelezen.

samenhang aldus rekenschap kunnen geven: Tegen of in 1901 drong een deel van het magma bij wijze van apophyse door in de vochtige zone, — welker nader karakter hier in het midden kan blijven, — en bewerkte door plaatselijke verhitting het ontstaan der solfatare. Omgekeerd werd het magma geleidelijk afgekoeld, trok zich samen en liet vrije ruimte, welke nu aan een nieuwen toevoer van magma omstreeks 1906 gelegenheid gaf te stollen onder verminderden druk. Dit laatste aanvankelijk zeer vlug verloopende proces bracht het eruptieve ontstaan van den krater-kegel 4 teweeg, waar doorheen bij den verderen voortgang het gevormde sinter-materiaal als gevolg der volume-vergrooting zich naar buiten bleef voortbewegen. Een nieuw feit, het nakomen van magma, was dus noodig om op het verschijnsel van 1901, na eenige jaren voortschrijdende afkoeling en samentrekking, de uitbarsting van 1906 en wat daar verder aan vast was te doen volgen. Soortgelijk verband zou misschien kunnen worden gelegd tusschen de solfatare Walèlang en de eruptieve verheffing in den ouden Sempoe-krater, en tusschen de Roemèrega en den van den Sopoetan noordwaarts uitstralenden heuvelrug; doch daarmêe dwalen we nog verder af op het gevaarlijke terrein der gissingen, zonder zelfs te kunnen steunen op chronologische gegevens.

Het uitzenden eener apophyse door den magma-haard zal men zich moeielijk anders kunnen voorstellen dan langs een nieuw geopende breuk, of door plotselinge verwijding van een reeds bestaande spleet, beide feiten welke naar de gangbare zienswijzen met een aardbeving in causaal verband kunnen staan, zoodat we naar de primordiale oorzaak der geheele vulkanische en seismische verschijnsel-reeks eventueel niet verder zouden hoeven te zoeken. Ik moet hier echter herhalen dat de samenstelling A der aardbevingen in de Minahassa over het eerste halfjaar van 1901 een zoodanigen samenhang niet met eenige zekerheid doet herkennen.

Nog veel minder gelukt het voor 1906 eenig verband te leggen tusschen de vulkanische en de seismische gebeurtenissen in de Minahassa. Toen de uitbarsting begon verkeerde het landschap blijkens de samenstelling A in een periode van seismische rust welke bijna vier maanden aanhield, en het feit dat de eenige aardschok tusschen 29 April en 22 Augustus juist plaats had op den dag dat de uitbarsting aanving verliest alle verdere waarde omdat hij van niet meer beteekenis was dan de lichte bewegingen, welke hier ook in gewone omstandigheden zich telkens voordoen.

Anders is het in 1907. De maand Juni waarin de krater van 1906 zijn werking hervatte toont met 6 aardbevingen in omstreeks 20 dagen een vrij hooge frequentie, terwijl de heftigste beweging,

omstreeks middernacht van 25 op 26, met een intensiteit van VII à VIII (ROSSI-FOREL) te Tomohon [1]), Tondano en Menado [2]) nàar ook ter plaatse is opgemerkt, gevolgd werd door een verhooging der vulkanische werking. We hebben dus wel het recht deze schudding als een werkelijk vulkanische aan te merken, en dan is niet zonder belang dat zij toch te Batavia is geregistreerd. Buiten dat toch wel niet toevallig samentreffen, bepaalt zich het herkenbare verband tot een vergroote frequentie der aardbevingen voornamelijk in Juni. Zoolang de bewegingen van vulkanischen oorsprong niet stelselmatig van de werkelijk bathu-seismische zijn te schiften is ook niet meer te verwachten.

Blijkens het overzicht B is een dergelijk meer of minder duidelijk samentreffen van meerder seismische onrust in de Minahassa met verhoogde of vernieuwde werkzaamheid van niet al te verwijderde vulkanen, behalve voor het besprokene en dat in Februari/Maart 1901, ook nog te constateeren: voor 1889 ten opzichte van den Roeang en begin September voor de onderzeesche vulkanische verschijnselen bij Mahengetan, misschien 1893 voor den Lokon en 1898 en 1904 wederom voor den Roeang; maar even dikwijls is zelfs dit vage verband niet te herkennen; zoodat ten slotte alleen dit voor de Minahassa en het aangrenzende eilanden-gebied als vaststaand kan worden aangenomen, dat in het algemeen een versterking van het seisme gepaard gaat met de hoogere vulkanische werkzaamheid der laatste jaren.

Alvorens deze aanteekeningen te besluiten, nog een enkele opmerking omtrent de mededeeling van den heer AHLBURG, op gezag van inlandsche berichtgevers, dat de Sopoetan bij de laatste of desnoods een vorige groote uitbarsting zijn spits zou hebben verloren en dat toen de groote krater zou zijn ontstaan (l.c. blz. 193). In de eerste plaats maakt de kegel, van noord gezien niet den indruk te voren spitser te zijn geweest dan nu. Bij vele der zoo regelmatige vulkaan-bergen brengt de afstomping van den kraterrand, bij den Sopoetan is dit van zuid het geval, den indruk te weeg alsof van den kegel de kop als met

---

[1]) „Op tafel liggende geldstukken gleden er af; klokken stonden stil; het water „spatte uit lampetkannen. Gerommel *voor* en *na* den schok. De zware schok „werd gevolgd door drie lichtere. In het naburige Tondano begon door de be- „weging van den grond de kerkklok te luiden". (Mededeeling van den heer A. LIMBURG).

[2]) „Boomen zwiepten duidelijk, hanglampen slingerden ruim 0,5 M. uit het lood „(slingerlengte ± 2½ M.)". Amplitude dus ± 22°. „Scheuren in muurwerken" (Mededeeling van den heer F. A. J. KEUCHENIUS).

geweld is afgebroken. Inderdaad zal men bij de meeste dezer bergen hier of daar een verhaal kunnen vernemen, dat zulk een katastrophe werkelijk heeft plaats gegrepen, gelijk bij ons zoo dikwijls een legende moet verklaren waarom op een opvallend stompen toren geen spits aanwezig is. Een echte strato-vulkaan begint echter zijn bestaan met de krater-opening, niet met den kegel; en dit geldt zeker voor den Sopoetan met zijn mooie wisseling van horizontaal uitgaande beddingen van grover en fijner geägglomereerd materiaal tot op groote diepte in den krater zichtbaar. Moet aan een strato-vulkaan de krater eerst door een eruptie aan den reeds bestaanden kegel zijn gevormd, dan onderstelt dit een lange voorgeschiedenis, waarbij een vroegere krater door instortingen en erosie geheel verdwenen is. Daarbij zal dan echter de berg niet spitser maar veeleer stomper en vlakker geworden zijn. Natuurlijk zal bij elke groote eruptie een krater schoon geveegd worden en wrakke stukken van den rand kunnen worden weggeblazen. Zoo opgevat zou aan het medegedeelde, mij onbekend gebleven verhaal, indien daaraan werkelijk een overlevering ten grondslag ligt, misschien eenige waarde kunnen worden toegekend, al is het geheel uitgesloten dat dit op een uitbarsting betrekking kan hebben die na Reinwardt's bezoek aan den vulkaan heeft plaats gehad. De krater heeft zeker een gaaf uiterlijk; dat hoeft echter niet te pleiten voor een versch ontstaan (l.c. blz. 666), maar bewijst alleen dat het tijdstip der laatste groote uitbarsting nog niet ver terug ligt. De bouw van den krater en de groote dikte waarover daarin de schaalvormig over elkaar afgezette lagen zichtbaar zijn, leeren juist integendeel dat ook hij, tot 1906 nog de jongste van het stelsel, op een eerbiedwaardigen duur zijner werkzaamheid kan terug zien.

A. Samenstelling van de aardbevingen der Minahassa gedurende het eerste halfjaar van 1901, 1906 en 1907; in hoofdzaak naar de berichten in het Natuurkundig Tijdschrift voor Nederlandsch-Indië.

Datum	Tijd van Batavia	Plaats van waarneming	Waarnemer of berichtgever	Duur in sec.	Richting	Bijzonderheden
			EERSTE HALFJAAR VAN 1901.			
2/II	0u 47m	Menado	Koperberg			Een enkele schok.
2/II	4u 18m	Tondano	Bestuur	60	ZW.t.Z/NO.t.N	Horizontaal; belangrijk; geringe schade.
	Id.	Id.	Goedbloed		ZW/NO	Vrij hevig.
	4u 38m	Tomohon	Limburg	± 30		Vrij sterk; meer verticaal dan horizontaal [1]).
	4u 47m	Menado	Koperberg		O/W [2]) OZO/WNW	Lange trillende beweging.
	4u 49m	Kelelondei	Veen		Z/N	Vrij sterk; lang aanhoudend; golvend.
2/II	23u 49m	Kelelondei	„			Vrij sterk; lang aanhoudend; golvend.
3/II	0u 8m	Tomohon	Limburg			
	0u 18m	Tondano	Bestuur		ZW.t.Z/NO.t.N	Horizontaal.
	0u 24m	Masarang	Goedbloed		ZW/NO	
	0u 3m	Tontoli [3])	Bestuur	2		Lichte schok.
	0u 22,3m	Batavia	Observatorium			Seismograaf Milne; aanvang.
6/II	12u 18m tot 22u 48m	Tomohon	Limburg		Meest verticaal	Bijna onafgebroken beweging. Twintig afzonderlijk waarneembare schokken, sommige vrij sterk.
7/II		Tomohon	„			Na 's nachts 2 u. (loc. t.?) nemen de verschijnselen (zie onder 6/II) laagzaam af.
8/II		Tomohon	„			Nog slechts enkele trillingen.
6/II tot 8/II	12u 19m ± 12u	Kelelondei	Veen			Zware aanhoudende stooten, alle verticaal; dikwijls gepaard met onderaardsch gerommel.

1) „Een zeer gecompliceerde aardbeving; een reeks bijna onafgebroken op- en zijwaartsche schokken met iets slingerends er tusschen door van N naar Z." (Limburg).

2) Volgens de kleine doch duidelijke slingeringen der lampen.

3) Behalve Batavia zijn ook nog andere plaatsen buiten de Minahassa waar de aardbevingen zijn opgemerkt in de samenstelling opgenomen.

Datum	Tijd van Batavia	Plaats van waarneming	Waarnemer of berichtgever	Duur in sec.	Richting	Bijzonderheden
9/II		Kelelondei	Veen			Een paar stooten.
16/II	0u 58m	Tondano	Bestuur		ZW.t.Z/NO.t.N	Horizontaal
	1u 3m	Tomohon	Limburg	2	NW/ZO	Één sterke schok (verticaal)[1]
16/II	3u 48m	Tomohon	„			Één zwakke verticale stoot.
24/II	3u 18m	Afd. Menado	Bestuur	2	N/Z	
	3u 33m	Tomohon	Limburg	2	Verticaal	Verticale schok.
	3u 48m	Masarang	Goedbloed			Vrij hevig.
24/II	6u 18m	Tomohon	Limburg	2 à 3	Verticaal	Sterke verticale schok.
	6u 18m	Masarang	Goedbloed			Zacht.
24/II	6u 28m	Masarang	„			Zacht.
1/III	22u 48m	Afd. Menado	Bestuur	2	N/Z	
	23u 3m	Tomohon	Limburg		Verticaal	Hevige verticale schok.
16/III	5u 36m	Afd. Tondano	Bestuur	6 à 7	O/W	Drie lichte horizontale schokken.
	5u 48m	Tomohon	Limburg	5 à 6	Verticaal	Vrij sterke verticale aardbeving.
6/IV	4u 49m	Kelelondei	Veen			Zwaar.
	4u 55m	Gorontalo	Bestuur		O W	Licht, horizontaal.
6/IV	5u 3m	Tondano	„	20	ZW/NO	Vrij hevig, horizontaal.
	5u 3m	Tomohon	Limburg	± 10	Verticaal	Sterk, verticale aardbeving.
	5u 4m	Kelelondei	Veen			In den loop van den dag nog vijf lichte schokken.
	5u 5,1m	Batavia	Observatorium			Seismogr. Milne; aanvang; registreerde nog bewegingen om 6u 26,0m en 6u 48,6m (mogelijk correspondeerende met de latere schokken van Kelelondei gemeld).
6/IV	22u 19m	Kelelondei	Veen			
7/IV	2u 18m	Tondano	Bestuur		ZW/NO	Horizontaal. Korter van duur en van minder beteekenis dan de aardbeving van 6 April.
	2u 20.8m	Batavia	Observatorium			Aanvang. Seismogr. Milne.

[1]) De oogenschijnlijke tegenstrijdigheid tusschen de aanduiding als verticaal en de opgaaf eener richting is niet opgehelderd.

Datum	Tijd van Batavia	Plaats van waarneming	Waarnemer of berichtgever	Duur in sec.	Richting	Bijzonderheden
			1906			
13/I	16u 42m	Tomohon	Limburg	± 30	Verticaal	Matig.
24/I	9u 18m	Amoerang	Bestuur	Enkele	N/Z	Ook te Bitoeng, Romoön en Tombatoe (afd. Amoerang).
	9u 28m	Tomohon	Limburg	55	Verticaal	Flink.
	9u 43m	Menado	Bestuur	Eenige	ZO/NW	
	9u 40,5m	»	Keuchenius		Id.	Vrij hevig; 1m later nog een schok, met naschommelingen.
	9u 44,2m	Batavia	Observatorium			Seismogr. Ehlert.
28/I	6u 48m	Toempaän	Bestuur	± 4	O/W	In de afd. Amoerang.
2/II	?	Tombatoe	Id.	2	N/Z	» » » »
6/II	14u 48m	Menado	Keuchenius	60	ZW/NO	Vrij hevig.
7/II	13u 51m	Bolg Mongondo	Bestuur	?	Id.	In het landschap Bolaäng Mongrondo.
	14u 3m	Tomohon	Limburg	45	Id.	Licht, horizontaal.
	14u 3m	Amoerang	Bestuur	20	Id.	
25/II	13u 3m	Tomohon	Limburg		Verticaal	Licht.
22/III	14u 43m	»	»		»	Twee lichte schokken.
25/IV	10u 13m	»	»	± 6	ZW/NO	Licht, horizontaal.
29/IV	10u 18m	Menado	Bestuur	Eenige	N/Z	
	Id.	Tanawangko	»	?	?	Lichte schok.
17/VI	13u 3m	Tomohon	Limburg	± 5	Verticaal	Licht.
22/VIII	?	Tondano	Bestuur	5	NO/ZW	
	8u 48m	Kotabaroe	»	Eenige	Id.	In het landschap Bolaäng Mongondo.
	9u 25m	Limbotto	»	60	O/W	In de afd. Gorontalo.
	9u28,83m	Batavia	Observatorium			Seismogr. Ehlert.
5/IX	9u 28m	Tomohon	Limburg	5	Verticaal	Licht.
18/XII	7u 49m	Amoerang	Bestuur	3	»	Twee hevige schokken.
				20		
	8u 28m	Tomohon	Limburg	± 20	»	O.-W. slingerende klok bleef stilstaan.
	7u 48m	Kotabaroe	Bestuur	± 6	»	

Datum	Tijd van Batavia	Plaats van waarneming	Waarnemer of berichtgever	Duur in sec.	Richting	Bijzonderheden
			1907			
26/I	9u 33m	Tengah	Bestuur	60	Z/N	Licht.
3/II	1u 18m?	Amoerang	„	60 en 15	Id.	Vrij hevig; 2 schokken.
	± 12u47m	Kawangkoan	„	30	Z/N	Vrij hevig.
	12u 47m	Kotabaroe	„	15	Verticaal	Trillend.
	12u 54m	„	„	5	„	»
	13 5m	Tomohon	Limburg	30	„	Flinke schok; twee O.-W. slingerende klokken stonden stil; 's nam. nog een paar lichte trillingen.
	13u 13m	Passo	Bestuur		N/Z	Heftig schudden der huizen.
	13u 24m	Limbotto	„	60	NO/ZW	
	Id.	Gorontalo	„	60	Id.	Vrij hevig.
	13u 23 8m	Batavia	Observatorium			
	13u 49m	Kotabaroe	Bestuur	5	Verticaal	Trillend.
	± 14u47m	Kawangkoan	„	30	Z/N	
11/II	2u 3m	Amoerang	„	15	Z/N	
	2u 19m	Kotabaroe	„	5	Verticaal	Trillend.
	2u 52m	Tomohon	Limburg	± 60	N/Z	Vrij hevig.
19/II	2u 54m	Menado	Off. v. Gez.	5	ZW/NO	Lichte schokken.
20/III	2u 18m	Tombatoe	Bestuur	± 60	Z/N	Hevig.
	2u 37m	Tomohon	Limburg	Vrij lang	Verticaal	Flink.
	1u 59m	Kotabaroe	Bestuur	15	„	Trillend. Gerommel van uit Ambang-gebergte.
	2u 39,5m	Batavia	Observatorium			
20/III	5u 17m	Tomohon	Limburg	Vrij lang	„	Flink.
	4u 39m	Kotabaroe	Bestuur	10	„	Trillend.
	5u 19m	Romoöon	„	± 60	Z/N	Hevig.
	5u 5m	Peore	„	3	Id.	Vier lichte schokken. (Posso).
	5u 15,2m	Batavia	Observatorium			
21/III	22u 2m	Tomohon	Limburg	Vrij lang	O/W	Horizontaal; vrij sterke schok, lamp schommelde flink O/W.

Datum	Tijd van Batavia	Plaats van waarneming	Waarnemer of berichtgever	Duur in sec.	Richting	Bijzonderheden.
30 III	3u 40m	Liroeng	Bestuur	6	W,O	Lichte schokken.
	4u 2m	Tomohon	Limburg	Lang	Verticaal	Licht.
	4u 3m	Donggala	Bestuur	3	W/O	Zwak.
	3u 57,8m	Batavia	Observatorium			
10/VI	10u 56m	Menado	Keuchenius	Eenige	Z/N	Gering.
	10u 57m	Tomohon	Limburg	45	Verticaal	Flink; lampen en schilderijen trilden sterk.
	10u 58m	Amoerang	Bestuur	40	Z N	Hevig; ± 5u 48m lichte aschregen.
	10u 54m	Gorontalo	„	3	ZO NW	Zwak.
	10u 52m	Ternate	Id. en Comm. H.M. Edi	2	Z N	Korte doch intensieve schok met natrillingen.
	11u 17m	Tondano	Bestuur	6	O,W	Eenige vrij sterke schokken.
	11u	Taroena	„	30	O,W	Vier schokken.
	11u 0,5m	Batavia	Observatorium			
20/VI	14u 3m	Menado	Keuchenius			Gering.
2? VI	1u 4m	Katahan (?)	Bestuur	10		Eenige hevige schokken; de eerste vert. de volgende horiz.
25 VI	10u 32m	Boega (?)	„	120	N/Z	Eenige sterke schokken.
26/VI	0u 59m	Menado	Keuchenius	12	N/Z	Drie hevige schokken.
	1u 6m	Tomohon	Limburg	60	NO/ZW	Hevig; eerst verticaal, toen horizontaal.
	0u 53m	Amoerang	Bestuur	20	Verticaal	Vrij hevig } Beiden ook waargen. te Romoön en Tombatoe.
				40	ZO/NW	» »
	1u 4m	Kotabaroe	„	15	Z,N	Trillend.
				5		
	1u 4m	Gorontalo	„	120	Z,N	Vrij sterk.
	0u 40m	Liroeng	„	30	W,O	Eerst lichte verticale, daarna hevige horizont. schokken.
	1u 7m	Ternate	„	15	N/Z	Hevige schok.
	1u 6m	Iboe (Halmaheira)	Comm. H. M. Edi	Eenige		Zeebeving, onderaardsch gerommel; schip trilde krachtig. Sterke aardschok aan den wal.
	1u 6,7m	Batavia	Observatorium			

Datum	Tijd van Batavia	Plaats van waarneming	Waarnemer of berichtgever	Duur in sec.	Richting	Bijzonderheden
28 VI	$12^u 47^m$	Tomohon	Limburg	Eenige	Verticaal	Lichte verticale beving.
2/VII	$12^u 18^m$	"	"		"	Licht en verticaal.
3/VII	$12^u 27^m$	"	"		"	» » »
7/VII	$9^u 47^m$	"	"		"	Twee lichte verticale schokken.
19/VII	$8^u 7^m$	Menado	Chef Kadaster	3		Zeer geringe horizontale schokken.
	$8^u 4^m$	Gorontalo	Bestuur	25	NW/ZO	Vrij sterk.
	$7^u 54^m$	Limbotto	"	15	N/Z	Drie schokken.
	$8^u 29^m$	Paleleh	"	10	N/Z	Trillend.
	$8^u 3^m$	Toli Toli	"	2	W/O	
	$8^u 14{,}3^m$	Batavia	Observatorium			
20/VII	$13^u 17^m$	Tomohon	Limburg		Verticaal	Licht.
20/VII	$20^u 47^m$	"	"		"	»
	21^u	Taroena	Bestuur	4	N/Z	Twee schokken.
	$20^u 50{,}7^m$	Batavia	Observatorium			
23/VII	$7^u 47^m$	Tomohon	Limburg		Verticaal	Licht.
3/X	$3^u 32^m$	"	"	± 45	"	Lichte schok; twee klokken O-W stonden stil.
	$3^u 17^m$	Tondano	Bestuur		O/W	Niet sterk.
	$3^u 32^m$	Batavia	Observatorium			
26/XII	$15^u 32^m$	Tondano	Bestuur	3	?	Eenige vrij sterke schokken.

B. Vergelijkend Overzicht van de frequentie der aardbevingen in de Minahassa en de vulkanische verschijnselen aldaar en in naburige streken, gedurende het tijdvak 1887—1908; volgens de berichten in het Natuurkundig Tijdschrift voor Ned. Indië.

Jaar	Geheel aantal aard-bevingen	Verdeeling over het jaar	Vulkanische verschijnselen
1887	12	3/12 Aug. 5; Sept. 3; Oct. 1; Nov. 3.	
1888	4	Sept. 2; Oct. 2.	
1889	meer dan 13	Jan. 1; Febr. 2; Mei 1; de rest als zwermen van 6 tot 12 Sept.	Verhoogde werking aan den Roeang sedert Juni; vermoedelijk in September ook aan den onderzeeschen vulkaan van Mahengetan (Sangi- en Talaut-eil.).
1890	10	2 in Febr.; 1 op 3 Maart; zwerm op 6 Maart e. v. dagen; 1 op Maart; 2 in Oct.	Aschregens op 20/21 en 24 Juni, vermoedelijk ten onrechte in verband gebracht met uitbarsting Makian op 29/30 Juni; mogelijk toe te schrijven aan den Sopoetan.
1891	6	Jan. 1; Febr. 2; Mei 2; Dec. 1.	
1892	2	Op 18 Juni en 19 Oct.	Uitbarsting Sangi op 7 Juni.
1893	5	Op 24 Maart, 7 April, 8 Aug., 18 Sept. en 20 Dec.	Werkzaamheid aan den Lokon sedert 29 Maart, met hervatting in Sept. en op 18 Dec.
1894	5	Op 16 April, 12 Juni, 14 Aug., 4 Sept. en 23 Dec.	Verhoogde werkzaamheid aan den Lokon.
1895	3	Op 27 Iuli, 16 Oct. en 5 Dec.	
1896	16	1 in Febr.; 2 in Mei; 2 in Juni; 1 in Juli; 2 in Aug.; 2 in Sept.; 2 in Oct.; 4 van 8 t. m. 15 Nov.	
1897	11	4 van 7 t. m. 26 Aug.; 3 van 21 t. m. 28 Sept.; 1 op 15 Nov.; 3 van 4 t. m. 8 Dec.	
1898	22	Febr. 2; Maart 2; op 9, 24, 25, 27 en 30 April; op 15 Mei; op 1, 4, 12 en 16 Juni; Juli 1; Aug. 2; Sept. 3; Oct. 1; Nov. 1. Hiervan niets te Batavia geregistreerd.	Uitbarsting Oena-Oena, sedert 10 April ingeleid door aardbevingen; op 2 en 3 Mei de uitbarsting.

Jaar	Geheel aantal aard-bevingen	Verdeeling over het jaar	Vulkanische verschijnselen
1899	2	Op 21 Mei; en op 30 Sept. 0u 17m Bat. t. „zware vrij lang aanhoudende schok, vert. en horiz. W/O." (Goedbloed). Hangt mogelijk samen met de groote aardbeving van Ceram op 29/30 Sept.	
1900	12	Jan. 2; Febr. 2; April 2[1]; Mei 2[1]); Juni 2; Sept. 2[1]).	Uitbarsting Siaoe op 21 Dec.
1901	meer dan 20	Zwermen van 2 t m. 8 Febr.; Sedert nog 17 of meer; nl. 6 van 9 t. m. 24 Febr.; 2 op 1 en 16 Maart; 4 van 6 t. m. 7 April; 3 van 10 t. m. 21 Sept.; 2 in Oct. en Nov.	Ontstaan van de nieuwe solfatare aan den Sopoetan, begin Februari.
1902	11	Febr. 4; Maart 2; Mei, Juli, Sept. Oct. en Dec. elk 1.	
1903	18	Jan. 4; Juli 1; Aug. 3; Sept. 1; 8 van 28 Oct. t. m. 26 Nov.; Dec. 1.	
1904	21[2])	1 op 24 Febr.; 5 van 11 t. m. 29 Maart; 1 op 19 Mei; 1 op 31 Juli; 10 van 18 Aug. t. m. 27. Sept.; Nov. 1 en Dec. 2.	Onderzeesche vulkanische verschijnselen bij Mahengetan op 17 en 18 April en 27 Aug. Roeang sedert 23 April, vooral op 1 16 Sept. Mahawoe begin Oct.
1905	8	3 van 22 t. m. 26 Jan.; op 16 Febr.; op 5 en 23 Mei; op 21 Juni en op 17 Aug.	Siaoe 21 en 22 Mei aschregen. Roeang 21 29 Mei geluiden en bevingen en op 23/24 Mei uitbarsting (?) en waterstroom.
1906	14	Op 13 Jan.; 5 van 24 Jan. t. m. 7 Febr.; op 25 Febr.; op 22 Maart; 25 en 29 April; 17 Juni; 22 Aug.; 5 Sept. en 18 Dec.	Sopoetan-geb.: Midden (17) Juni begin van de uitbarsting uit den nieuwen krater.
1907	25	6 van 26 Jan. t. m. 11 Febr.; 5 van 19 t. m. 30 Maart; 12 van 10 Juni t. m. 23 Juli; op 3 Oct. en 26 Dec.	Sopoetan-geb.: Hervatting der werkzaamheid van den nieuwen krater sedert 5 Juni (en op 7 Juni en 25 Juni).
1908	10	In Jan. 2; in April 2; in Mei 2; in Aug. 2; Sept. 1 en Oct. 1.	?

[1]) Waarvan één door den seismograaf te Batavia geregistreerd; die van April mogelijk uitgegaan van de buurt van Karakelang, (Sangi- en Talaoet-eilanden).

[2]) Op 20/21 Sept. middernacht, op 21 Sept. ± 12u en op 22 Sept. 13u 30m en 16u door mij herhaalde doffe geluiden waargenomen.

Utrecht, Mei 1911.

Scheikunde. — De Heer v. ROMBURGH biedt eene mededeeling aan van den Heer F. M. JAEGER, over: *„De fotochemische omzettingen van Ferritrichlooracetaat-oplossingen.”*

(Mede aangeboden door den Heer FRANCHIMONT.)

§ 1. Bij gelegenheid van eene, sedert enkele jaren verrichte reeks onderzoekingen, welke betrekking hebben op de fotochemische omzettingen van aan 't licht blootgestelde oplossingen van bepaalde ijzerzouten, werd o.a. gevonden, dat de bijna kleurlooze oplossing, welke ontstaat, als men versch gepraecipiteerd ferrioxyde gedurende enkele dagen in 't duister met een overmaat van trichloorazijnzuur, in water opgelost, schudt, — in 't licht al spoedig eene witte, kristallijne stof afscheidt, terwijl zich tegelijk in 't gesloten been der gebezigde U-buis, een kleurloos gas verzamelt. Ofschoon een méérgedetailleerd artikel over de vele kwestie's, welke hiermede annex zijn, binnen afzienbaren tijd zal verschijnen, zoo worden in het volgende reeds enkele mededeelingen gedaan over deze fotochemische reaktie, die merkwaardig genoeg is, om er de aandacht op te vestigen.

§ 2. Oorspronkelijk werden de oplossingen bereid, door versch gepraecipiteerd ferri-oxyde, na langdurige en volledige uitwassching, in stopflesschen met eene oplossing van trichloorazijnzuur in water gedurende enkele dagen in het duister te schudden. De *kleurlooze* oplossing kan in 't donker onbepaald langen tijd bewaard worden, doch splitst in 't daglicht na eenigen tijd eene witte, kristallijne stof met eigenaaraardigen reuk, af. Neemt men een *overmaat* van Fe_2O_3, dan is de verkregene oplossing *oranjegeel*: ze is dan *niet* lichtgevoelig, doch herkrijgt deze eigenschap, zoodra men de oplossing door toevoegen van een overmaat van trichloorazijnzuur wederom kleurloos maakt.

Vervolgens werden de benoodigde oplossingen steeds bereid, door dubbele omzetting van 't zuivere bariumzout van trichloorazijnzuur met behulp van ferrisulfaat. Zuiverst, tweemaal in vakuo gedistilleerd trichloorazijnzuur (kookpunt : 94°,8 C. bij 12 m.m. druk) werd met baryt in 't overeenkomstige bariumzout omgezet, hetwelk met wisselende hoeveelheden water kristalliseert. Een preparaat met 25,3 °/₀ *Ba* werd met een ferrisulfaat van 22,5 °/₀ *Fe* gepraecipiteerd en de oplossing in de koude meermalen gefiltreerd. Zij is lichtgeel, en geeft noch met $BaCl_2$ noch met H_2SO_4 een neerslag; ook is zij niet lichtgevoelig, doch kan door eene overmaat van trichloorazijnzuur in dien toestand gebracht worden.

Een ander maal werd beproefd, om eene zoo gekoncentreerd

mogelijke oplossing van 't zout te verkrijgen. Eene 4 Mol. per Liter bevattende oplossing van het bariumzout werd met eene 1,33 Mol. per Liter bevattende oplossing van ferrisulfaat saamgebracht. Het $BaSO_4$ scheidt zich daarbij in eene kolloïdale, zeer viskeuze massa af, welke maakt, dat geene volledige omzetting plaats grijpt, zelfs niet, als men onder voortdurend omroeren, de eene oplossing met dunnen straal in de andere uitgiet. De afgefiltreerde vloeistof is steeds rijk aan *Ba*-zout, terwijl 't bruinachtig gekleurde praecipitaat bij uitwasschen met water eene roodbruine oplossing geeft, welke eene overmaat van ferrisulfaat bevat. De direkte-doorgeloopen vloeistof is bijna kleurloos, en zeer kleverig; ze wordt geanalyseerd en met ferrisulfaat zóó lang behandeld, tot ze noch met $BaCl_2$, noch met verdund H_2SO_4 meer een neerslag geeft. Bij herhaling der proef werd steeds die onvolledige omzetting gekonstateerd.

Ofschoon de hoeveelheid dier dus verkregene, hoogst-gekoncentreerde oplossing slechts eene 200 cm^3. bedroeg, zoo werden vele eigenschappen juist hieraan bestudeerd, daar de verschijnselen bij deze zéér sterke oplossingen eenvoudiger waren, dan bij de verdunde. Inzonderheid werd gearbeid met eene oplossing, welke 32,33 pCt. (gewicht-procenten) aan ijzerzout bevatte, overeenkomende met cirka 0,06 grammolekuul zout per 100 gram oplossing.

§ 3. *Eigenschappen der oplossing.* Ze is licht bruingeel van kleur, doch wordt aan de lucht langzamerhand wat donkerder; door eene overmaat water wordt ze wat geelbruiner, door eene overmaat trichloorazijnzuur-oplossing kleurloos.

Met weinig sterk H_2SO_4 wordt ze bijna kleurloos; met verdund H_2SO_4 eveneens, doch met een zeer zwak tintje in 't zee-groen.

Met weinig sterk HNO_3 wordt ze bijna kleurloos; met eene overmaat (sp. gew. 1,4) lichtgeel. Met weinig sterk HCl wordt ze groengeel; met eene overmaat intensief oranjegeel.

Met azijnzuur wordt ze geel, met alkohol geelbruin, met aether bloedrood, en laat ze zich door herhaald uitschudden met aether, tenslotte alle ferrizout onttrekken. De gedroogde aetherische oplossing levert bij verdamping, nevens wat trichloorazijnzuur, eene roodbruine kristalmassa, welke bij analyse wisselende samenstelling blijkt te hebben, en cirka 10 pCt. C, 56 pCt. Cl en 10 à 11 pCt. Fe bevat. Ze bevat steeds te weinig C voor een normaal ferritrichlooracetaat.

Eene versch-bereide oplossing geeft met $AgNO_3$ eene nauwelijks merkbare $AgCl$-reaktie; oudere oplossingen geven méér $AgCl$. Trouwens hetzelfde verschijnsel vindt men ook bij sterke oplossingen van 't zuur zèlve; het berust, gelijk wij zien zullen, op eene oxydatie door de zuurstof der lucht.

De oplossing vertoont alle reaktie's van het ferri-ion: met sulfocyaankalium rood-, met ferrocyaankalium blauw-kleuring; met $NH_4\,OH$ en alkalihydroxyden een neerslag van kolloïdaal $Fe_2\,O_3$; met H_2S eene zwavel-afscheiding, met JK-oplossing eene dito van jodium; met $Na_2\,HPO_4$ een wit neerslag, oplosbaar in overmaat trichloorazijnzuur; met $(NH_4)_2\,S$ een zwart neerslag van $Fe\,S$. De oplossing reageert zuur. De analyse leert, dat de verhouding van $Fe : Cl$ in de oplossing nauwkeurig 2 at. Fe op 9 at Cl is. Er is geen twijfel, of men heeft hier te doen met eene oplossing van een waar ferri-zout.

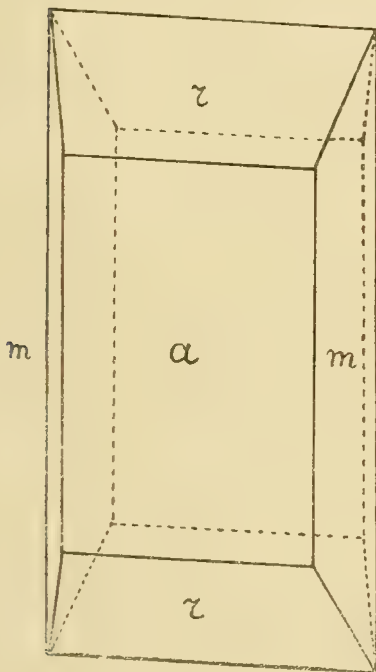


Fig. 1.

§ 4. *Gedrag in 't licht.* De gekoncentreerde oplossing wordt in het daglicht spoedig ontleed onder ontwikkeling van een kleurloos gas en afzetting van een zwaar, wit kristallijn praecipitaat met eigenaardigen reuk.

Het gas bleek bij analyse uit *zuiver koolzuur* te bestaan. De witte stof werd afgefiltreerd, scherp gedroogd, en uit aether en alkohol herhaald omgekristalliseerd. Bij langzame verdamping ontstonden de in fig. 1 afgebeelde kristallen.

Zij zijn *rhombisch-bipyramidaal*, gelijk ook door etsfiguren nader bewezen kon worden.

Assenverhouding: $a : b : c = 1{,}7992 : 1 : 3{,}1713$.

Vormen: $a = \{100\}$, vóórheerschend en zeer glanzend; $m = \{110\}$, eveneens scherpe reflexen leverend; $r = \{101\}$, smaller en slechts mat reflekteerend; de vlakken van a en r zijn veelal parallel aan de b-as gestreept.

De kristallen zijn wat gestrekt volgens de c-as, zij bezitten geene uitgesproken splijtbaarheid.

Hoekwaarden:	*Gemeten*:	*Berekend*:	volgens *G.*:	volgens *B.*:
$a : m = (100) : (110) =$ *	60° 56′	—	60° 54′	61° 0′
$a : r = (100) : (101) =$ *	29 34	—	29 35	29 40
$m : m = (110) : (\bar{1}10) =$	58 4	58° 4′	58 12	58 0
$r : r = (101) : (\bar{1}01) =$	120 54	120 52	120 50	120 40
$m : r = (110) : (101) =$	64 58	65 0	64 57	65 5

In konvergent gepolariseerd licht ziet men op *a* twee donkere hyperbolen; het assenvlak is waarschijnlijk parallel aan {100}. Sterke dubbele breking, en overal rechte uitdooving.

Uit deze bepalingen volgt, dat de stof niets anders is dan zuiver *hexachlooraethaan* C_2Cl_6, bestudeerd door BROOKE [1]) in 1824, en later, in 1904, door GOSSNER [2]), welke zijne kristallen uit zwavelkoolstof verkreeg. GOSSNER vindt als optisch assenvlak {100}, met *b* als scherpe bisectrix; de dubbelbreking is sterk en negatief, de dispersie: $\rho < v$. Spec. Gew. der kristallen: 2,091.

De metingen van BROOKE en GOSSNER zijn ter vergelijking naast de mijne geplaatst; bij GOSSNER zijn *b*- en *c*-assen verwisseld, maar uit zijne hoekwaarden laat zich, bij de hier geadopteerde opstelling, de assenverhouding berekenen op: $a:b:c = 1{,}7965:1:3{,}1649$.

Er is dus geen twijfel, of beide preparaten zijn volkomen identiek. Eene chloorbepaling volgens LIEBIG, leverde 89,75°/₀ *Cl*; berekend: 89,87°/₀ *Cl*. Volgens de methode van CARIUS wordt, wegens onvolledige ontleding, — steeds te weinig *Cl* gevonden. Het smeltpunt ligt bij 186° C.; bijna gelijktijdig sublimeert de stof, zoodat haar tripelpuntsdruk slechts weinig van 1 atm. verschillen kan.

§ 5. Dat nochtans de splitsing in CO_2 en C_2Cl_6 niet de eenige reaktie behoeft te zijn, als niet bijzondere voorzorgen genomen worden, werd al spoedig duidelijk. Vooreerst deed zich het verschijnsel voor, dat dezelfde oplossing in 't eene vat $CO_2 + C_2Cl_6$ gaf, terwijl ze in andere apparaatjes eene geelkleuring der vloeistof vertoonde, waarbij *vrij chloor* in gemakkelijk aantoonbare hoeveelheid werd gevormd, nevens zeer weinig *chloroform*, en waarbij, — zoo geen overmaat van zuur aanwezig was, — tevens Fe_2O_3 werd afgezet. Na lang zoeken werd gevonden, dat de oorzaak dezer reaktie niet in de glassoorten kon gelegen zijn, maar in onmiddellijk verband stond met de aanwezigheid van *vrije zuurstof* boven 't vloeistofoppervlak. Deze verhindert de afscheiding van *hexachlooraethaan*, bewerkt daarentegen de vorming van Cl_2, HCl, en Fe_2O_3. Zoowel hier als elders, gelijk later meer in détail aangetoond zal worden, is gebleken, dat trichloorazijnzuur in waterige oplossingen merkwaardigerwijze als een uitgesproken zuurstofoverdrager werkt, en dat 't zuur daarbij zelf geoxydeerd wordt onder afsplitsing van vrij chloor. Zulks kan bewezen worden door de katalytische oxydatie van *JK*-oplossing door de lucht, als $CCl_3 . CO_2H$ aanwezig is: eene reaktie, die ook in 't duister met meetbare snelheid plaats vindt.

[1]) BROOKE, Ann. of Phil. **23**. 364. (1824).
[2]) GOSSNER, Zeits. f. Kryst. und Miner. **38**. 151. (1904).

Voorts door de auto-oxydatie van sterke 2 N.- en 4 N.-zuur-oplossingen, als ze in tegenwoordigheid van lucht bewaard worden; door de auto-oxydatie der ferri-zoutoplossingen tenslotte, welke alle Cl'-ionen gaan bevatten, enz.

Deze oxydatie-verschijnselen verklaren, waarom in eene oplossing, bereid uit 240 gram gekristalliseerde baryt + 250 gram trichloorazijnzuur, en omgezet met 100 gram anhydrisch ferrisulfaat, — na 7 maanden eene hoeveelheid hexachlooraethaan werd gewonnen, welke slechts 42% van de theoretische bedroeg. In de oplossing werd nl. door titratie nog 0,118 gram-atoom chloor als ion gevonden; benevens cirka 25 gram vrij trichloorazijnzuur, die door direkt uittrekken werden gewonnen en geïdentificeerd. De oplossing leverde alle reaktie's op 't *ferro*-ion, daarnevens óók nog op *ferri*-ion. Daar deze omzettingen plaats gevonden hadden in drie *open* flesschen, is de oorzaak ook hier in de lucht te zoeken. Bij de studie der fotochemische omzetting is 't deshalve noodig, *om elk spoor van vrije zuurstof zorgvuldig uit te sluiten.*

§ 6. *Lichtabsorptie.* Eene oplossing van 16 gram ferri-zout in 100 gram der oplossing vertoont in eene laag van 10 cM. dikte de volledige absorptie van 't zichtbare violet, van het blauw en van cirka $^2/_3$ van het groen in 't zichtbare spektrum. Voegt men nu aan deze oplossing 16 gram trichloorazijnzuur toe, dan is de thans kleurlooze oplossing veel minder sterk absorbeerend; toch verdween bij 10 cM. laagdikte ook hier bijna $^2/_3$ van 't zichtbare violet.

De oplossing werd nu in vier troggen geplaatst, welke met zooveel mogelijk monochromatische [1] glasplaten: gele, groene, roode en blauwe waren bedekt. Overeenkomstig het bovenstaande, was ook na verscheiden weken in de roode en gele troggen hoegenaamd *geene* werking te bespeuren; daarentegen reeds na korten tijd in de blauwe, en iets later ook in de groene troggen. De ontleding had in 't blauwe licht cirka 3 à 4 malen zoo snel plaats als in 't groene.

Eene dergelijke oplossing werd in buizen en troggen uit uviolglas gebracht, en 't licht van drie uviollampen met behulp van eene uviollens van 120 mm. diameter, daarop geconcentreerd. Reeds na 8 uren belichting had zich eene meetbare hoeveelheid goed gekristalliseerd C_2Cl_6 afgezet. Quantitatieve proeven in een uviol-thermostaatje, alsmede zulke in een kwarts-apparaat, met behulp van eene kwartslamp verricht, worden thans uitgevoerd: zij bewijzen in èlk geval reeds eene duidelijke afhankelijkheid der omzettingssnelheid van

---

[1]) Afkomstig van SCHOTT & GEN te *Jena*.

de koncentratie der oplossingen. In 't algemeen is ook hier de werking van 't ultraviolette licht eene bijzonder krachtige.

§ 7. Andere ontledingen van de ferri-zoutoplossingen dan de boven beschrevene, worden door den elektrischen stroom en door temperatuursverhooging teweeggebracht. Deze laatste veroorzaakt eerst bruinkleuring wegens versterkte hydrolyse; daarna CO_2-ontwikkeling, troebeling door zich afzettend $Fe_2\,O_3$, en ontwijken van *chloroform*. Geheel analoog is b. v., zooals ik vond, de ontleding eener *thallo-tribroomacetaat*-oplossing door verwarmen op 70° C., in CO_2 en $CHBr_3$, en de *fotochemische* splitsing van *ferri-tribroomacetaat* in oplossing, welke steeds CO_2, $Fe_2\,O_3$ en *bromoform* levert.

De elektrolyse van 't ferri-zout levert niet heel veel bijzonders op; de specifieke weerstand der oplossingen is groot, en zij beginnen zich in 't eerst altijd bruin te kleuren. Bij grootere stroomdichtheid vindt eene gas-ontwikkeling aan de anode plaats; en wel is dit gas niet anders dan vrij *chloor*. Gelijktijdig kan men aan de kathode de vorming van een ferro-zout waarnemen, alsmede de aanwezigheid van veel HCl, 't welk den weerstand gradueel doet verminderen.

Zoowel de thermische als de elektrolytische ontleding van 't ferri-zout zijn dus van de fotochemische verschillend.

Men zou nu, behalve de boven aangestipte vergelijkingen tusschen de drie ontledingsvormen van de ferrizout-oplossingen, ook kunnen meenen, dat hier feitelijk sprake was van eene fotochemische splitsing van 't trichloorazijnzuur, waarbij 't $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$-ion dan zijne welbekende, *fotokatalytische* werking zou doen gelden. Het ligt voor de hand, om deze splitsing van 't $C\,Cl_3\,.\,CO'_2$-komplex, derhalve óók nog te vergelijken met de thermochemische en elektrolytische ontledingen daarvan.

De thermochemische splitsing is wèl bestudeerd: in hoofdzaak ontstaan dan bij 't uiteenvallen van 't trichloorazijnzuurmolekuul steeds CO_2 en $CH\,Cl_3$. Zoo b. v. bij het koken van de oplossing der alkali-, der barium-, der thallo- en der ferrizouten. Deze ontledingsvorm is dus van de fotochemische geheel verschillend.

De vraag is, wat de elektrolyse van het zuur ons zal kunnen leeren?

§ 8. Bij de studie toch van de fotochemische ontleding van het ferri-zout van het trichloorazijnzuur, vonden wij als hoofdprodukten $C_2\,Cl_6$ en CO_2. Deze splitsing van het zuur is oogenschijnlijk nu geheel analoog aan die, welke men bij de elektrolyse van de carbon-

zuren of hunne zouten, heeft waargenomen [1]. Reeds KOLBE vond, hoe de acetaten daarbij, onder gunstige omstandigheden, hoofdzakelijk C_2H_6 en CO_2 geven; KAUFLER en HERZOG vinden bij monochloorazijnzuur daarentegen afwijkende uitkomsten, zoo o. a. steeds *Cl*-afsplitsing, en formaldehyde-vorming; HERZOG (Diss.) vond daarbij echter ook methyleenchloride, evenzoo bij het broomazijnzuur methyleenbromide, bij het joodazijnzuur, nevens jodium, methyleenjodide; CRUM BROWN en WALKER verkregen uit aethylkaliummalonaat, den diaethylester van het barnsteenzuur; evenzoo uit barnsteenzuur, adipinezuur; uit adipine-zuur, sebacine-zuur; en uit dit laatste kurkzuur. KAUFLER en HERZOG slaagden er bovendien in, om met behulp eener met jodium beladene anode, het bewijs te leveren, dat de vorming van het C_2H_6 uit het azijnzuur, niet volgens het door KÉKULÉ en BOURGEOIN aangenomen mechanisme, (Ann. d. Chem. **131**. 79. (1864) en Ann. de chim. phys. (4), **14**. 157 (1868), noch op de wijze, door SCHALL voorgesteld (Z. für Electrochem. **3**. 86. (1896)), plaatsgrijpt, maar eenvoudig volgens:



$$2\,CH_3\,.\,\overline{CO}\,.\,O + 2\ominus \rightarrow 2\,CH_3\,.\,CO\,.\,O = 2\,CO_2 + 2\,CH_3 = 2\,CO_2 + C_2H_6.$$

De intermediaire vorming der CH_3-groepen, werd bewezen door het ontstaan van CH_3J, dat als phenyldimethylammoniumjodide werd vastgelegd en bepaald.

Ware dus inderdaad bij de elektrolyse van trichloorazijnzuur C_2Cl_6 nevens CO_2 te verkrijgen, dan zoude de fotochemische splitsing van het ijzerzout geheel analoog zijn aan een *elektrolytisch* proces.

Dit feit is van groote theoretische beteekenis. Bij onze zeer onvolledige kennis aangaande het mechanisme der fotochemische reaktie's, zijn er meerdere opvattingen daaromtrent naast elkander ontstaan, welke ieder op zich zelve iets vóór en tegen hebben, al naar gelang van de bijzondere gevallen, waarin zij worden toegepast. Sedert jaren reeds is van verschillende zijden de meening geopperd, dat de fotochemische reaktie er eene is, welke volkomen analoog zou zijn aan de thermochemische bij eene véél hoogere temperatuur van het systeem. Dat dus het licht vnl. de „temperatuur" in het systeem der reageerende stofsoorten in sterke mate verhoogt, waardoor de groote reaktiesnelheid, de kleine temperatuurkoëfficient daarvan, enz. hare verklaring zouden vinden.

[1] KOLBE, Lieb. Ann. **69**. 257 (1849); JAHN. Wied. Ann **37**. 408. (1880); CRUM BROWN en WALKER, Lieb. Ann. 261. 107. (1890); KAUFLER en HERZOG, Berl. Ber. **42**. 3858. (1909); FEIST, Berl. Ber. **33**. 2094. (1900; VON MILLER en HOFER, Berl. Ber. **28**. 2427 (1895); ELBS en KRATZ, Journ. f. prakt. Chemie, N. F. **55**. 502. (1897); ELBS. ibid. (2). **47**. 104; C. HERZOG, Inaug. Diss. Zürich, 1909; TROEGER en EWERS, J. f. prakt. Chem. (2). **58**. 127. (1898).

Daartegenover staat in zekeren zin eene, vooral door BANCROFT in den laatsten tijd verdedigde opvatting, waarbij de groote analogie tusschen de fotochemische reaktie wordt op den voorgrond gesteld, met de processen, welke zich bij de electrolyse aan kathode of anode afspelen; vnl. de overeenkomst met kathodische reduktie's treedt daarbij op den voorgrond. Het valt niet te ontkennen, dat de vergelijking in vele gevallen treffend juist is. De splitsingsvorm van het ferritrichlooracetaat zou nu in zekeren zin voor deze opvatting als argument kunnen dienen, indien de elektrolyse van 't zuur werkelijk in den zin der KOLBE'sche synthese verliep.

Het volgende moge dienen, om ook de onjuistheid van dit vermoeden te bewijzen.

§ 9. Electrolyseert men eene verdunde oplossing van trichloorazijnzuur in water, — b.v. van 0,1 Norm., — tusschen platinaelektroden met een stroom van circa 0,05 Amp., bij 5 Volt spanning, dan is het resultaat geen ander, dan de ontwikkeling van O_2 aan de anode; en het dubbele volume H_2 aan de kathode. Toch is ten slotte aan de anode steeds wat Cl_2 aantoonbaar, benevens wat Cl'-ionen in de vloeistof zelve, [1]).

Vervolgens werd eene 0,2 N-oplossing genomen, en aan elektrolyse onderworpen met een stroom van 0,17 Amp. en 8 Volt klemspanning. In den aanvang ontwikkelt zich het meeste gas aan den negatieven pool; de potentiaal daalt echter langzaam tot 7,6 Volt, en na een uur tijd is er in de volumeverhouding der gassen nog weinig gewijzigd geworden. Na vier uren echter zijn beide gasvolume's gelijk geworden; aan de anode heeft eene voortdurend sneller wordende, aan de kathode eene steeds meer vertraagde gas-ontwikkeling plaats. De vloeistof zelve is nu rijk aan Cl'-ionen geworden, waardoor de weerstand daalt, en de stroomintensiteit wat grooter wordt. Na nog $3^1/_2$ uur is het volume aan de positieve pool reeds veel grooter dan aan de negatieve, en bevat voor een groot deel chloor. De potentiaal slingert, met schokken, tusschen 7 en 7.4 Volt.

Daarop werd eene 0,68 N-oplossing genomen, en deze met 0,3 Amp. en 7.75 Volt geëlektrolyseerd; het beeld is thans geheel anders, en gelijk aan dat, hetwelk ook bij de elektrolyse van eene 2 N-oplossing, met 0,46 Amp. en 7.6 Volt werd waargenomen. In dit laatste geval

[1]) Dit feit is steeds onopgemerkt gebleven bij proeven ter bepaling van de elektrolytische dissociatie-konstante van het trichloorazijnzuur. Het is zeer de vraag, of de welbekende, buitengewoon groote waarde van K voor dit zuur, uit OSTWALD's e.a. proeven afgeleid, — niet gedeeltelijk toe te schrijven is aan de aanwezigheid van HCl in de oplossingen.

nl. ontstonden aan den positieven pool *terstond* groote gasbellen, die *stootsgewijze* opstijgen, tegenover eenen geleidelijk en langzaam opstijgenden stroom van fijne gasbelletjes aan de kathode. Tevens vormt zich aan den vloeistof-meniskus boven de anode een troebeluitziende druppel, die allengs aangroeiend, tenslotte van den meniskus loslaat, en naar beneden valt, wegens zijn véél grooter specifiek gewicht. Later werd nog gevonden, dat eene 8 N-oplossing van het zuur, wel Cl_2, CO_2, $COCl_2$, en H_2 en O_2 geeft, maar *geen* vloeibaar produkt.

Na 50 minuten was 't gasvolume aan den negatieven pool 15 cm³, aan de anode echter 88,3 cm³ geworden. Het anode-gas was zoo goed als kleurloos, en bevatte Cl_2, CO_2 en CO, maar tevens voor een zeer groot gedeelte *fosgeen* $COCl_2$, gelijk door de verschillende eigenschappen, en door vergelijking met expres tot dit doel uit CCl_4 en rookend zwavelzuur bereid fosgeen-gas, werd bewezen.

Om een overzicht te hebben over de relatieve snelheid van de gas-ontwikkeling aan beide polen, mogen hier uit ééne reeks proeven, enkele waarnemingen meegedeeld zijn:

Verstreken tijd: (in minuten)	Anodisch gasvolume: (in c.M³)	Kathodisch gasvolume: (in c.M³)
2	2.5	7
6	9	9
13	20	10
19	33	10.5
26	52.5	10.8
31	69.5	11,0

Men ziet, dat vanaf zeker tijdstip, de waterstof-ontwikkeling aan de kathode bijna stilstaat. Waarschijnlijk wordt ze voor eene reduktie verbruikt, en daar de geheele, in de U-vormige buis aanwezige vloeistof, sterk beladen is met fosgeen en chloor, en er ook eene aanzienlijke hoeveelheid HCl daarin ontstaat, zoo is het wel waarschijnlijk, dat die H_2 voor HCl-vorming verbruikt wordt. Bij deze proeven daalde de potentiaal voortdurend tot de eindwaarde van 7.25 Volt.

De analyse der anodische gasmassa leerde, dat hare samenstelling niet konstant is, vnl. wat het chloorgehalte betreft. Zoo waren b.v. van de 88.3 cm³, waarvan boven gesproken werd, slechts 6,7cm³ Cl_2; de rest was $COCl_2$ en CO_2, nevens wat vrije O_2 en CO.

§ 9. De zware, troebele vloeistof werd verzameld; bij het wasschen

met water wordt ze gewoonlijk terstond *vast*. Toch is het, alsof 't produkt niet onder alle omstandigheden van temperatuur hetzelfde is: zoo bleef de resulteerende massa bij 0° C., onder water voortdurend vloeibaar, terwijl het produkt, gewoonlijk bij 22° C. bereid, meestal plotseling, gelijk eene sterk onderkoelde smelt, stolde. Steeds echter heeft dit produkt denzelfden verschrikkelijken reuk, welke tegelijk aan chloral en fosgeen herinnert, en het arbeiden ermede tot eene ware kwelling maakt.

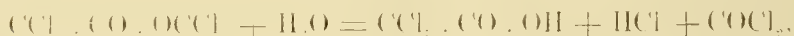
Zij wordt door water ontleed: na eenigen tijd is ze in de vloeistof van den elektrolyt weer verdwenen. Bij die ontleding levert ze massa's fosgeen. 't Smeltpunt der stof, na herhaald afpersen, en bepaald in een kapillairbuisje, was 32°—34° C. Met water levert ze $COCl_2$, trichloor-azijnzuur, en Cl-ionen. Vandaar dat ze, met KOH en aniline verhit, de carbylamine-reaktie geeft, als bewijs van de aanwezigheid van $CHCl_3$, dat door 't koken met de kali uit het $CCl_3\,COOH$ is ontstaan.

Analyse: De stof was bereid door elektrolyse eener 27.7 % trichloorazijnzuuroplossing, met 1,19 Amp. en 17 Volt, bij 22°.5 C. Opmerking verdient, dat de in den elektrolyt gevormde vloeistof, steeds iets lager temperatuur dan de omgeving heeft. De stof werd vele malen afgeperst, en in een vakuum-exsiccator gedroogd; 0.943 gram stof verloren daarbij 0,3706 gram aan gewicht.

De resteerende massa werd volgens Carius geanalyseerd, en wel in twee gedeelten. Gevonden werd 75,62 % Cl, daarna 75.59 % Cl; gem. dus 75,61 % Cl.

De verbinding is dus niet anders dan *trichloorazijnzuretrichloormethylester*: $CCl_3\,.\,CO_2\,.\,CCl_3$, welke 75,8 % Cl vereischt.

Deze stof werd, naar mij bleek, werkelijk door Elbs en Kraatz reeds als elektrolyse-produkt van de oplossing der Na-, en Zn-zouten van het trichloorazijnzuur verkregen. Zij konden ze evenwel *niet* analyseeren, daar ze door hen steeds met water verontreinigd, en *dus* in voortdurende ontleding, verkregen werd. Immers met sporen water reeds wordt deze ester ontleed, volgens de vergelijking:



$$CCl_3\,.\,CO\,.\,OCCl_3 + H_2O = CCl_3\,.\,CO\,.\,OH + HCl + COCl_2,$$

waardoor tevens de vorming van het $COCl_2$ aan de anode, en die van HCl in de vloeistof, volkomen verklaard is. Als smeltpunt wordt opgegeven: 34° C., alzoo geheel analoog aan 't resultaat van mijne bepaling. Daar deze stof vroeger steeds als *vloeistof* beschreven is, zoo moet men wel aannemen, dat ze gemakkelijk als onderkoelde smelt blijft bestaan, ook al in verband met 't lage smeltpunt, en de

depressie daarvan, door 't H_2O en de ontledingsprodukten veroorzaakt [1]).

In drogen aether lost ze gemakkelijk op; in alcohol-, of *waterhoudenden* aether, onder hevige gasontwikkeling. Met NH_3 geeft ze een wit kristallijn lichaam, van betrekkelijk hoog smeltpunt, dat trichlooracetamide bleek te zijn.

Opmerken wil ik hier nog, dat katalysatoren, zooals b.v. Al_2Cl_6, den ester glad in $C_2Cl_6 + CO_2$ splitsen. Het zou niet verwonderlijk zijn, als ook de katalytische werking van het *licht* dit kon doen. In dàt geval zou de fotochemische ontleding van het ferri-zout, en het optreden daarbij van CO_2, C_2Cl_6, HCl, en vrij $CCl_3 . COOH$, verklaard kunnen worden door de aanname, van eene intermediaire vorming van dit lichaam; dàn ware alzoo eene volledige analogie der fotochemische reaktie met een elektrolytisch proces voorhanden. Is dit echter niet zoo, — en daarop wijst wel alles tot nu toe, — dàn blijkt de vorm der genoemde fotochemische reaktie noch met de eene, noch met de andere der twee theoretische opvattingen te strooken.

§ 10. Het feit, dat deze zonderlinge verbinding in BEILSTEIN's [2]) handboek, als met de *pentachlooraethylester van 't chloormierenzuur* identiek zijnde wordt opgegeven, bracht mij er toe, beide stoffen meer nauwkeurig te bestudeeren. Tijdens dit onderzoek kwam mij tenslotte eene korte verhandeling van ANSCHÜTZ en EMÉRY [3]) in handen, welke auteurs reeds in 1893 met geheel 't zelfde doel beide verbindingen hadden bereid. Ofschoon mijne resultaten met de hunne overeenkomen, mogen enkele zaken hier daaromtrent meegedeeld worden, omdat zij blijkens 't slot hunner verhandeling, nog nadere bevestiging van hunne gegevens tegenover die van H. MÜLLER [4]), noodig achtten, en er bovendien nog enkele andere data dan de hunne hier vermeld kunnen worden.

De meening, dat $CCl_3 . CO_2 . CCl_3$ en $Cl . CO . O . C_2Cl_5$ identiek zouden wezen, stamt van CLOËZ [5]). Hij grondt zijn inzicht hoofdzakelijk

[1]) Op te merken is nog, dat 't ontstaan eener verbinding: $CCl_3 . CO . OCCl_3$ bij de elektrolyse van 't trichloorazijnzuur, in volkomen overeenstemming is met de bevindingen van C. HERZOG (Diss. Zürich 1909), welke bij monochloor-, monobroom-, en dichloor-azijnzuur, de vorming der analoog-gekonstitueerde esters waarnam, tijdens de elektrolyse der natriumzouten.

[2]) BEILSTEIN's Handboek, Bnd I. 471. (1893); is verbeterd in Suppl. Bd. I. p. 167. (1901).

[3]) ANSCHÜTZ en EMERY, Ann. der Chem. **273**. 56. (1892).

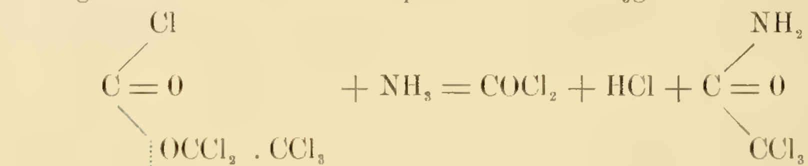
[4]) MÜLLER, Ann. der Chemie 258. 61. (1890).

[5]) CLOËZ, Ann. de Chim. et phys. (3). **17**. 300 (1846).

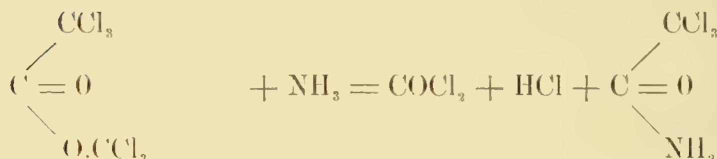
op het feit, dat beide esters met H_2O, NH_4OH, alkaliën, alkohol, enz. tot *dezelfde* eindprodukten voeren,

Evenals 't $CCl_3 . CO . OCCl_3$ gaat nl. ook 't $Cl . CO . OC_2Cl_5$ met water over in trichloorazijnzuur, koolzuur en zoutzuur; het eerstgevormde fosgeen wordt nl. door 't water verder omgezet in CO_2 en 2 HCl.

De reaktie met NH_3, die in beide gevallen tot trichloor-acetamide voert zou zulks evenzoo bewijzen. Het is echter duidelijk, dat men, — evenals CLOËZ doet, — de afsplitsing van het $COCl_2$ als eerste reaktie-stadium aannemende, uit beide esters, óók al zijn ze verschillend gekonstitueerd, dezelfde produkten verkrijgen kan:



en



en m.m. geldt iets dergelijks ook voor de andere der door hem opgegeven reaktie's.

Kunnen CLOËZ's argumenten dus geenszins als bindend beschouwd worden, zoo kunnen zij thans, na de proeven der Duitsche auteurs en die van mijzelve, wel geheel als onvoldoende worden gekwalificeerd.

Zuiverste, door herhaald distilleeren gewonnen chloormierenzure aethylester, werd onder uitsluiting van alle vocht in 't felle zonlicht gechloreerd [1]). Uit de gele, soortelijk zeer zware vloeistof werd 't chloor door CO_2 verdreven, en het produkt *onder verminderden druk* gedistilleerd. Als hoofdzakelijke fraktie werd eene kleurlooze, geheel als 't $CCl_3 . CO . OCCl_3$ riekende vloeistof gewonnen, die bij 80 mM. druk en 129° C., onder 50 mM. bij 116°, onder 22 mM. bij 104° C. kookte. Na tweemaal fractioneeren bleek de ester zonder ontleding te koken bij 205°,2 C., onder 758 mM. druk. Het stolpunt was konstant 23°,7 C. De verbinding heeft eene sterke neiging tot onderkoeling, evenals de trichloorazijnzure-trichloormethylester; na enting kristalliseert zij terstond, echter met geringe lineaire snelheid. De kristallisatie-warmte is vrij aanzienlijk. Het specifiek gewicht bij 23°,5 C. was 1,7336.

[1]) Bij deze proeven stond mijn assistent, de heer J. B. MENKE, mij ijverig ter zijde, waarvoor ik hem ook hier nogmaals mijn dank betuig.

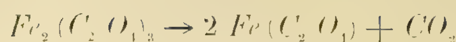
Uit de smelt kristalliseert de stof in dunne, kleurlooze, rechthoekig begrensde, monokliene plaatjes of naalden. Zij zijn vaak aan de hoeken afgestompt en dooven recht uit. De kristallen hebben sterke dubbelbreking; de kleinste elasticiteits-as valt samen met de lengte-richting, welke richting tevens die van 't optische assenvlak is. In konvergent licht is aan den rand van 't gezichtsveld éene optische as zichtbaar; de bisectrix is van negatief karakter, terwijl de dispersie uiterst zwak is, zoodat niet zeker uit te maken was, voor welke golflengte de assenhoek 't grootst is.

Met NH_4OH geeft ze trichlooracetamide onder sterke warmteontwikkeling. Ze is van $CCl_3 . CO . O . CCl_3$ *verschillend*: alhoewel beide esters tot verwisselens toe analoog zijn, en o. a. beide denzelfden penetranten reuk naar fosgeen en chloraal bezitten, zoo is toch die reuk bij het $CCl_3 . CO . OCCl_3$ véél heftiger dan bij 't pentachloorderivaat; — een feit, dat wel in onmiddellijk verband zal staan met 't andere verschilpunt, nl. dat het $ClCO_2C_2Cl_5$ veel *langzamer* door koud water wordt gesplitst dan het trichloorazijnzuur-derivaat. Bovendien verschillen hunne smeltpunten meer dan 10°. Volgens Anschütz en Emery kookt de door chloreeren van trichloorazijnzuren methylester gewonnen stof onder 22 mM. druk ongeveer bij 96° C.; het door mij verkregen pentachloorderivaat bij 104° C.

Aan het verschil van beide stoffen is derhalve niet te twijfelen; eene kwantitatieve vergelijking hunner reaktie-snelheden is in bewerking.

§ 11. Wat nu tenslotte het mechanisme der bestudeerde fotochemische splitsing betreft, — zoo is uit alle tot dusverre gedane proeven wel boven allen twijfel gebleken, dat de zich ontledende stof het normale ferritrichlooracetaat: $(C\,Cl_3\,CO . O)_3\,Fe$, is.

Bij zeer gekoncentreerde oplossingen treedt in uviolglazen buizen reeds na acht uren belichting eene afscheiding van $C_2\,Cl_6$ op; bij verdunde, en dus bruingekleurde oplossingen, dient eerst wat trichloorazijnzuur ter ontkleuring, — d. w. z. ter wijziging van de lichtabsorptie, — te worden toegevoegd. Nochtans is het twijfelachtig, of die toevoeging ook 't proces versnelt of bevordert; eer zou ik uit de voorhanden gegevens geneigd zijn tot eene vertragende werking te besluiten, hetgeen dan wellicht in dièn zin uitgelegd zou kunnen worden, dat het eigenlijk 't op zéér bepaalde wijze afgesplitste, eerst aan 't $Fe^{\cdots}$ gebonden geweest zijnde $(C\,Cl_3\,CO . O')$-ion is, dat gesplitst wordt. Dit alles is nog problematisch. Eer zou men nog geneigd zijn deze fotochemische reaktie geheel ter zijde te stellen aan die bij het ferri-oxalaat:



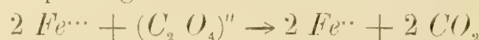
$$Fe_2(C_2O_4)_3 \rightarrow 2\,Fe(C_2O_4) + CO_2$$

en:



$$Fe_2(C\,Cl_3\,.\,CO_2)_6 \rightarrow 2\,Fe(C\,Cl_3\,.\,CO_2)_2 + 2\,CO_2 + C_2\,Cl_6$$

of, als men ionen-splitsingen wil veronderstellen:



$$2\,Fe^{\cdot\cdot\cdot} + (C_2\,O_4)'' \rightarrow 2\,Fe^{\cdot\cdot} + 2\,CO_2$$

en:



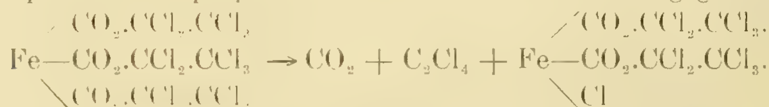
$$2\,Fe^{\cdot\cdot\cdot} + 2\,(C\,Cl_3\,CO\,.\,O)' \rightarrow 2\,Fe^{\cdot\cdot} + 2\,CO_2 + C_2\,Cl_6.$$

Daarbij is 't nog de vraag, of men tot deze opvatting werkelijk gerechtigd is, en of er wellicht nog niet méérdere tusschenstadiën doorloopen worden; ook hièrin zal nader onderzoek licht moeten brengen.

§ 12. Ten slotte kunnen hier nog enkele proefnemingen vermeld worden met oplossingen van 't *ferri-pentachloor-propionaat*, waarvan eene lichtgevoeligheid alleszins te verwachten was op grond van de ervaringen, die tijdens 't voorafgaande zijn verkregen.

Het zuur werd mij voor dit doel vriendelijk door collega Boëseken afgestaan, wien ik ook hier nogmaals daarvoor mijn dank betuig. Het smeltpunt ligt tusschen 210° en 215°; het chloorgehalte is, volgens B.'s opgave, gevonden op 72.05 °/₀ en 71.78 °/₀; berekend 72 °/₀.

De bereiding van 't Ba-zout, door neutralisatie bij kamertemperatuur, leverde in zooverre moeilijkheid op, als reeds hier, — ook in 't donker, — zich eene zoetigriekende olie afscheidde. Nochtans werd de geneutraliseerde oplossing met de berekende hoeveelheid ferrisulfaat neergeslagen, en door meermalen filtreeren in 't duister en in de koude een heldere, groengele oplossing verkregen. Deze is zéér sterk lichtgevoelig, en wordt al heel gauw ontleed in CO_2, en eene zware kleurlooze olie, en onder afscheiding van groote hoeveelheden Cl'-ion in de oplossing. De olie werd afgezonderd, gereinigd en gedroogd, en als C_2Cl_4 geïdentificeerd. De fotochemische splitsing van 't ferri-pentrachloor-propionaat wordt dus wellicht weergegeven door:



$$Fe\begin{cases} CO_2.CCl_2.CCl_3 \\ CO_2.CCl_2.CCl_3 \\ CO_2.CCl_2.CCl_3 \end{cases} \rightarrow CO_2 + C_2Cl_4 + Fe\begin{cases} CO_2.CCl_2.CCl_3 \\ CO_2.CCl_2.CCl_3 \\ Cl \end{cases}$$

enz.,

totdat waarschijnlijk tenslotte alleen $FeCl_3$ overblijft.

Hieruit blijkt, dat m.m. deze fotochemische splitsing geheel analoog is aan die, welke het zuur zèlve, volgens opgave van Boëseken, ondergaat door de *warmte*. Blijkens het voorgaande, is dus deze reaktie niet zonder meer aan de fotochemische splitsing van het trichloorazijnzure zout ter zijde te stellen.

15 September 1911. *Anorg. Chem. Labor. der Univ. te Groningen.*

Scheikunde. — De heer P. VAN ROMBURGH biedt eene mededeeling aan van den heer F. M. JAEGER: *„Een merkwaardig geval van isopolymorfie bij zouten der alkali-metalen"*.

(Mede aangeboden door den Heer A. F. HOLLEMAN).

§ 1. De talrijke onderzoekingen, welke verricht zijn om de morfotropische verwantschap der alkali-metalen vast te stellen, kunnen gezegd worden, wel tot geen ander inzicht gevoerd te hebben, dan tot de overtuiging, dat 't probleem der wederkeerige vervanging dezer metaal-atomen er een is van haast hopelooze gekompliceerdheid.

De nauwkeurigste onderzoekingen op dit gebied, — die van TUTTON, — voeren den auteur, onder volledige negatie van alle àndere goed gekonstateerde feiten, tot de slotsom, dat althans de metalen K, Rb en Cs duidelijk eene isomorfotrope verwantschap bezitten, welke numeriek parallel gaat met de opklimming hunner atoomgewichten, en dat (NH_4) en Tl in vele opzichten buiten de reeks te stellen zijn, doch dat bij eventueele vormverwantschap, het (NH_4)-radikaal een invloed uitoefent, welke tusschen dien van Rb en Cs instaat. In optisch opzicht schijnen geene regelmatigheden vast te stellen te zijn. Gelijk bekend is, hebben TUTTON's schoone onderzoekingen alleen betrekking op de alkali-sulfaten, de alkali-selenaten, en op de monokline dubbelsulfaten en dubbelselenaten der formule: $R'_2\, Me''\, (SO_4)_2$, $6H_2\,O$ en $R'_2\, Me''\, (Se\,O_4)_2$, $6H_2\,O$.

Reeds in deze onderzoekingen blijkt hier en daar, dat de getrokken konklusie's als *te* algemeen moeten beschouwd worden. Zoo b.v. is bij de selenaten, de Tl-verbinding zéér analoog aan het Rb-zout; 't verschil in molekulairvolume is hier slechts $0{,}4\,^0/_0$, tegen $1{,}4\,^0/_0$ tusschen 't Rb- en (NH_4)-zout. Bij de sulfaten is dit verschil tusschen Rb- en Tl-zout cirka $0{,}8\,^0/_0$, tusschen Tl- en (NH_4)-zout slechts $0{,}08\,^0/_0$, en een dergelijk zéér gering verschil tusschen (NH_4)- en Tl-zout treft men ook aan bij ammoniumzinksulfaat en thallozinksulfaat $(0{,}03\,^0/_0)$, zoodat de plaats van 't (NH_4) tusschen 't Rb en 't Cs, in dèze opzichten zeker minder juist is, dan in de nabijheid van 't Tl.

Dat echter, zoodra men de groote massa feiten in aanmerking neemt, welke door andere onderzoekers dan TUTTON bijeengebracht zijn, er van deze, als algemeenheden beschouwde wetmatigheden, weinig overblijft, kan reeds eene vluchtige rekapitulatie leeren:

1. De *bitartraten* van K, Rb, Cs, NH_4 en Tl zijn rhombisch-bisphenoïdisch, en vormen eene isoforme reeks. Daarin staan 't Rb-

en 't *Tl*-zout het dichtst bij elkaar, dan volgt 't (NH_4)-zout, 't *K* en eindelijk 't *Cs*-zout.

2. Daarentegen zijn van de *neutrale tartraten*, de *Rb*- en *Cs*-zouten trigonaal; het *Tl*-zout is monoklien en trigonaal, terwijl het (NH_4)-zout weliswaar evenzeer monoklien is met vergelijkbare parameters, doch zeker *niet* isomorf is met den monoklienen vorm van 't *Tl*-zout.

In verband met 't volgende zij opgemerkt, dat hier bij 't *Tl*-zout de hoek $\beta = 86°43'$, bij 't (NH_4)-zout, $= 87°37'$ bedraagt.

3. Om thans tot de volledige reeksen over te gaan, welke in verband staan met anorganische zuren, zoo kunnen hier, behalve de door Tutton onderzochte sulfaten, selenaten en dubbelsulfaten, vooreerst worden aangevoerd de *K*-, NH_4-, *Rb*-, *Cs*- en *Tl*-aluinen, afgeleid van 't *aluminium* (Pettersson), die van 't *vanadium* (Piccini) en *chromium*, die van 't *gallium* en 't *ijzer* (Sorret), die van 't *rhodium*, 't *indium* en 't *iridium*. Er is hier nergens eene aanduiding van polymorfie, maar bij de gewone aluinen b.v., is eene gansch regelmatige opklimming van de fysische eigenschappen gekonstateerd, welke geen aanleiding geeft, om aan 't (NH_4)-zout eene bijzondere plaats in de reeks toe te kennen.

4. Van de *chloraten* zijn *K*-, *Rb*- en *Cs*-zout waarschijnlijk isomorf; 't *Tl*-zout is isodimorf, en heeft één vorm, welke isomorf is met 't *K*-zout; 't (NH_4)-zout is echter trigonaal-pseudokubisch, evenals 't *K*-bromaat. Dit laatste is isodimorf met 't *K*-chloraat.

5. Bij de reeks der *perchloraten*, welke isomorf is, staat evenzoo het *Tl* 't dichtst bij 't *Rb*.

6. Het *K-persulfaat*: $K_2S_2O_8$, is triklien-pinakoïdaal; de *Rb*-, *Cs*-, (NH_4)- en *Tl*-zouten zijn monoklien en isomorf. Hier heeft men dus eene isodimorfe reeks.

7. De *K*- en *Rb-platina-nitrieten* zijn monoklien; 't *Cs*-platinitriet is evenzoo monoklien, doch geheel en al van de twee andere verschillend; ten slotte is 't *Tl*-zout wéér monoklien, maar nòg weer verschillend van alle andere zouten, zoodat hier al een héél interessant geval eener isotrimorfe reeks voorhanden is!

Van dezelfde verbindingen, doch met $2\,H_2O$ kristalliseerende, is 't *K*-zout triklien, 't *Rb*-zout monoklien, 't (NH_4)-zout rhombisch, hoewel zóó analoog aan 't *Rb*-zout, dat 't wel als pseudosymmetrisch moet gelden. Eindelijk is in de reeks der *alkali-platina-jodonitrieten* het *K*-zout tetragonaal, 't *Rb*-zout triklien-pseudorhombendodekaëdrisch, 't *Cs*-zout monoklien, met pseudorhombendodekaëdrischen habitus.

8. De *K*- en *Rb-chromaten* zijn rhombisch-bipyramidaal; 't *Cs*-zout

is dimorf, nl. rhombisch en ditrigonaal-skalenoëdrisch; en eindelijk is 't (NH_4)-zout monoklien-prismatisch, doch zeker dimorf, daar 't met $(NH_4)_2SO_4$ mengkristallen van groote koncentratie vormen kan.

De *K*- en *Cs-dichromaten* zijn isomorf; 't (NH_4)-zout is monoklien en van de beide andere zouten geheel verschillend; 't *Rb*-zout is dimorf, nl. monoklien en triklien, terwijl de monokliene vorm waarschijnlijk isomorf is met 't (NH_4)-zout.

Nòg ingewikkelder is de zaak bij de *trichromaten*: 't *K*-zout is monoklien-prismatisch, 't *Rb*-zout is hexagonaal en rhombisch; 't *Cs*-zout is trigonaal, en geheel van 't hexagonale *Rb*-zout verschillend; ten slotte is 't (NH_4)-zout rhombisch, maar geheel van den tweeden vorm van 't *Rb*-zout afwijkend. Men moet hier dus eene isotri- of isotetramorfe vervanging der alkali-metalen aannemen.

9. Verreweg 't ingewikkeldst echter is de verhouding der alkalimetalen in hunne *nitraten!*

Het *K*-zout is dimorf: rhombisch-pseudohexagonaal en trigonaal; 't *Rb*-zout is rhombisch, doch *niet* isomorf met 't *K*-zout; het wordt bij 161° kubisch en bij 219° trigonaal, terwijl alle omzettingen reversibel zijn; 't *Cs*-zout is rhombisch en kubisch; 't *Tl*-zout is trimorf, nl. rhombisch, kubisch en hexagonaal. Ten slotte is 't NH_4-zout tetramorf: rhombisch, monoklien, tetragonaal en kubisch, terwijl volgens WALLÉRANT bij $-16°$ C. de tetragonale vorm opnieuw terugkeert! Oók hier ligt een rijk veld voor de studie der betreffende binaire systemen, welke nog zéér onvolledig is.

§ 2. Bovengenoemde opsomming, welke nog met andere voorbeelden, bijv. onder de nitriden, polyhalogeniden, hexafluoorsilikaten, tetrachloor-, en tetrabroomauraten, enz. licht te vermeerderen zoude zijn, moge 't bewijs leveren voor 't gezegde, nl. dat de wederkeerige morfotropische verhouding der alkalimetalen een *uiterst gekompliceerd* vraagstuk is, en het ongeoorloofd is, om op grond van slechts een gedeeltelijk in aanmerking genomen feitenmateriaal, tot quasi-algemeene wetmatigheden te besluiten.

Eene eigenaardige bijdrage tot de hier aangeroerde kwestie wordt in 't volgende geleverd. Bij een onderzoek, het *trichloorazijnzuur* betreffende, stuitte ik op 't zure kaliumzout van dit zuur, hetwelk buitengewoon fraai kristalliseert, en bij onderzoek enkele bijzonderheden van belang vertoonde. Daarop bereidde ik ook alle overige zouten der reeks, wier algemeene formule: $R'CO_2 \,.\, CCl_3 + HCO_2 \,.\, CCl_3$ is. De resultaten van het verrichte onderzoek worden in het volgende medegedeeld. Eene gedetailleerde beschrijving dezer verbindingen, alsmede die van 't ter vergelijking eveneens onderzochte, zure *thalliumtribroomacetaat,* gaat hier vooraf.

§ 3. I. KALIUMZOUT: $KCO_2CCl_3 . HCO_2CCl_3$.

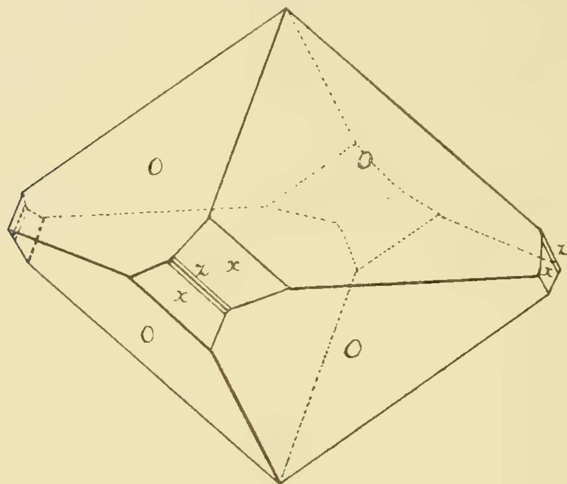
De analyse leverde: 10,60 % K; berekend: 10,68 %.

Spec. Gew.: 2,005 bij 18° C.; molekulair-volume: 182,04.

Groote, glasheldere, sterk glanzende kristallen, welke meest volgens twee parallele vlakken van {111} afgeplat zijn. Ook komen kleine, isometrisch-ontwikkelde, kleurlooze oktaëders voor. De kristallen zijn in fig. 1 voorgesteld.

Tetragonaal-trapezoëdrisch.

$a : c = 1 : 0,7808$.



Kalium zout.
Fig. 1.

Waargenomen vormen: $o = \{111\}$, groot, met hoogen glans en goed ontwikkeld; $x = \{311\}$, met vier vlakken boven en vier beneden in de afwisselende ruimte-oktanten, doch vaak ontbrekend en in alle gevallen klein en vrij mat; $z = \{511\}$, zeer klein en smal, mat, en meest geheel afwezig.

Hoekwaarden:	*Gemeten*:	*Berekend*:
$o : o = (111) : (111) =$*	63°13′	—
$o : o = (111) : (111) =$	84 20	84°20′
$o : x = (111) : (311) =$	30 1	29 57
$o : x = (111) : (311) =$	55 54	56 0
$x : x = (311) : (131) =$	68 12	68 0½
$x : o = (311) : (111) =$	68 48	68 44⅔
$o : x = (1\bar{1}\bar{1}) : (3\bar{1}\bar{1}) =$	29 55	29 57
$o : x = (111) : (311) =$	86 49	86 50½
$o : x = (111) : (311) =$	68 49	68 44⅔
$x : z = (31\bar{1}) : (511) =$	10 26	10 26½
$z : o = (5\bar{1}\bar{1}) : (111) =$	76 29	76 24

Eene duidelijke splijtbaarheid werd niet gekonstateerd; de symmetrie moet op grond der vormontwikkeling worden aangenomen, terwijl etsproeven, om haar nader te bewijzen, geen positieve resultaten opleverden.

De kristallen zijn optisch-éénassig, en vertoonen geen cirkulairpolarisatie. Lichtbreking en dubbelbreking zijn beide sterk; de laatste is positief.

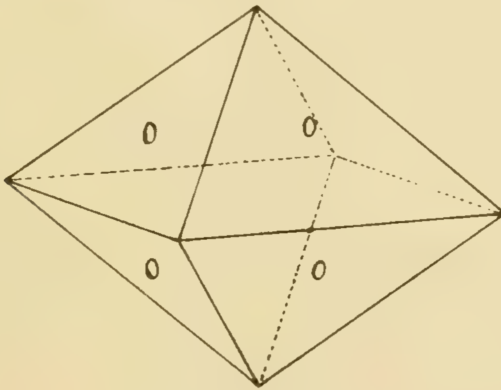
Topische parameters: $\chi : \psi : \omega = 6,1545 : 6,1545 : 4,8061$.

II. Ammoniumzout: $(NH_4)CO_2CCl_3 . HCO_2CCl_3$.

De analyse leverde: $4,92\,^0/_0$ NH_3; berekend: $4,94\,^0/_0$.

Spec. Gew. 1,775 bij 19° C.; molekulair-volume = 193,80.

Groote, — daarnevens ook kleinere oktaëders, die meest volgens twee parallele vlakken afgeplat zijn; de habitus is die van 't kaliumzout. De kristallen zijn in fig. 2 afgebeeld.



Ammonium-Zout.
Fig. 2.

Tetragonaal-trapezoëdrisch,

$a : c = 1 : 0,7678$.

Waargenomen vorm: Alleen $o = \{111\}$, groot en sterk glanzend; bij de kleinere kristallen waren de vlakken veelal mat en gebogen, bij de grootere echter zeer scherpe reflexen gevend.

Hoekwaarden:	*Gemeten*:	*Berekend*:
$o : o = (111) : (1\bar{1}1) =$*	62° 41′	—
$o : o = (111) : (\bar{1}\bar{1}1) =$	94 $41^1/_2$	94° $42^2/_3$′
$o : o = (111) : (111) =$	85 $18^1/_2$	85 $17^1/_3$

Eene duidelijke splijtbaarheid werd niet gevonden.

De verbinding is isomorf met het kaliumzout.

De kristallen zijn optisch-éénassig; 't karakter der dubbele breking is positief. Zij vertoonen geen cirkulairpolarisatie.

Topische parameters: $\chi : \psi : \omega = 6,3197 : 6,3197 : 4,8522$.

22

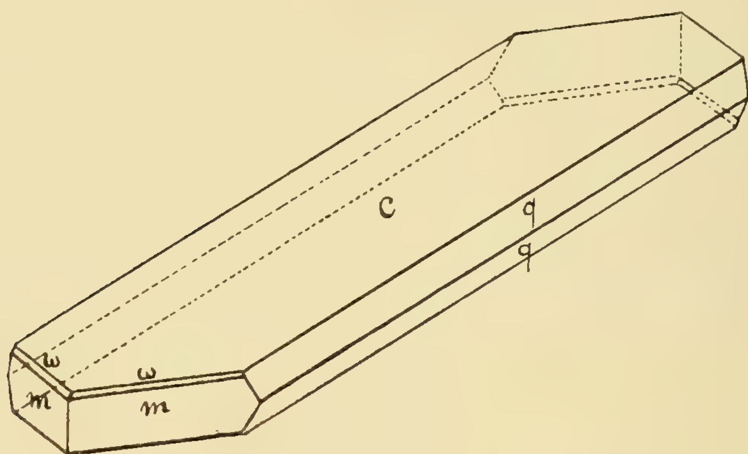
III. Rubidiumzout: $RbCO_2CCl_3 . HCO_2CCl_3$.

De analyse leverde: 20,68 % *Rb*; berekend: 20,65 %.

Spec. Gew.: 2,150 bij 18° C.; molekulair-volume = 191,21.

Reeds bij de eerste kristallisatieproeven bleek al dadelijk, dat men hier met kristallen van geheel anderen habitus te doen had. Nader onderzoek leerde inderdaad, dat 't *Rb*-zout een gansch anderen vorm heeft dan de twee vorige.

Kleurlooze, zeer dunne, langgestrekt-zeshoekige plaatjes, die vaak boven op 't vloeistofoppervlak zich vormen, of langs de wanden van 't vat zich afzetten. De kristallen zijn in fig. 3 afgebeeld.



Rubidium-Zout.
Fig. 3.

Monoklien-prismatisch.

$a : b : c = 1,4649 : 1 : 3,1596$

$\beta = 86° 35^1/_4'$.

Waargenomen vormen: $c = \{001\}$, groot, spiegelend en sterk vóórheerschend; $q = \{011\}$, goed ontwikkeld en scherpe reflexen gevend; $m = \{110\}$, eveneens wel altijd voorhanden, en goed spiegelend; $w = \{112\}$, smal, wat mat en soms geheel ontbrekend.

In de orthodiagonaalzône werden somtijds zéér rudimentair nog de vormen: {1.0.18}, {105} en {102} aangetroffen. De kristallen zijn volgens de klino-as langgestrekt.

Hoekwaarden:	*Gemeten*:	*Berekend*:
$c : q = (001) : (011) =$*	72° 24$^1/_2$'	—
$c : m = (001) : (110) =$*	88 4$^1/_2$	—
$m : m = (110) : (1\bar{1}0) =$*	111 16	—

$m : q = (110) : (011) =$	37 2	37° 9′
$q : q = (011) : (011) =$	35 12	35 11
$c : \omega = (001) : (112) =$	60 48	60 52
$\omega : m = (112) : (110) =$	27 14	27 12½

Waarschijnlijk is eene niet zeer duidelijke splijtbaarheid volgens {001} voorhanden. De stof is optisch twee-assig; de nauwkeurige ligging van 't assenvlak was echter mikroskopisch niet vast te stellen.

Topische parameters: $\chi : \psi : \omega = 5{,}0670 : 3{,}4590 : 10{,}9290$.

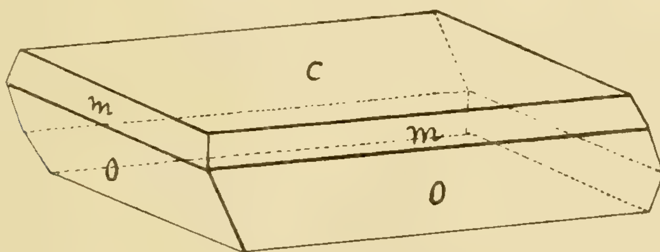
IV. Caesiumzout: $CsCO_2CCl_3 . HCO_2CCl_3$.

De analyse gaf 28,90 % *Cs*; berekend: 28.98 %.

Spec. Gew.: 2,143 bij 20° C.; molekulair-volume = 214,18.

Het caesiumzout is zéér oplosbaar in water. Eerst zetten zich kleine, vierkante plaatjes af; later, bij langzame verdamping, prachtige dikke, sterk glanzende plaatvormige kristallen, die soms verscheidene c.M² oppervlak hebben.

Kenmerkend is, dat zij zich zoo volkomen als mica, parallel {001} splijten laten. De kristallen zijn in fig. 4 voorgesteld.



Caesium-Zout.
Fig. 4.

Monoklien-prismatisch, uitgesproken *pseudotetragonaal.*

$$a : b : c = 1{,}0434 : 1 : 0{,}9706$$
$$\beta = 88°42'.$$

Waargenomen vormen: $c = \{001\}$, sterk ontwikkeld en reflekteerend; $o = \{\bar{1}11\}$, zeer breed en sterk glanzend; $m = \{110\}$, goed spiegelend, doch veel smaller dan o; $\omega = \{111\}$, zeer smal, meest geheel ontbrekend. De kristallen zijn dun- of diktafelig volgens {001}, en soms volgens eene ribbe $c : o$ gestrekt.

Hoekwaarden:	*Gemeten*:	*Berekend*:
$c : o = (001) : (\bar{1}11) =$*	53°56′	—
$c : m = (001) : (110) =$*	89 6	—
$o : o = (\bar{1}11) : (\bar{1}\bar{1}1) =$*	71 24	—
$o : m = (11\bar{1}) : (\bar{1}10) =$	87 29	87°30¼′
$m : m = (111) : (1\bar{1}1) =$	92 28	92 24⅔

Eene uiterst volkomen splijtbaarheid volgens {001} is aanwezig. Op {001} diagonale uitdooving; in konvergent gepolariseerd licht is een fraai twee-assig interferentiebeeld waarneembaar. Het pseudo-tetragonale karakter der verbinding openbaart zich óók in het feit, dat de eerste middellijn bijna loodrecht op {001} staat, en de assenhoek uiterst *klein* is. De dispersie is buitengewoon sterk, heeft een zwak-geneigd karakter, terwijl $\rho < v$ is; het assenvlak is {010}. De dubbele breking is negatief.

Na eenigen tijd worden enkele der glasheldere kristallen lokaal porceleinachtig en ondoorzichtig.

Ofschoon monoklien, is 't geheele karakter der *Cs*-verbinding zóózeer verschillend van dat der *Rb*-verbinding, dat eene isomorfie van beide zouten *niet* mag aangenomen worden.

Topische parameters: $\chi : \psi : \omega = 6{,}2170 : 5{,}9585 : 5{,}7835$.

Uit de laatste moederloog van het caesiumzout kristalliseeren somtijds groote, rudimentaire kristallen uit, welke afgeplatte prisma's zijn, en gewoonlijk geen goed ontwikkelde eindvlakken vertoonen. Zij stellen een anderen vorm van het caesiumzout voor; bij analyse blijken zij slechts iets méér dan de vereischte hoeveelheid caesium[1]) te bevatten, doch nauwkeurig $Cs : Cl = 1 : 6$ te hebben.

Zij zijn eveneens monoklien-prismatisch, en wel zijn de parameters:

$$a : b : c = 0{,}9968 : 1 : 0{,}2538$$

$$\beta = 80^\circ\ 18\tfrac{2}{3}'$$

De waargenomen vormen zijn: $m = \{210\}$, breed en glanzend; $p = \{110\}$, smaller, doch goed reflekteerend; $a = \{100\}$ en $b = \{010\}$, ongeveer even breed ontwikkeld als p; $c = \{001\}$, klein en sterk glanzend; $o = \{211\}$, zeer glanzend, en somtijds vrij volledig ontwikkeld.

Hoekwaarden:	*Gemeten:*	*Berekend:*
$a : m = (100) : (210) =$	* 26° 10′	—
$b : o = (010) : (211) =$	* 67 18	—
$o : m = (211) : (210) =$	* 107 23	—
$m : p = (210) : (110) =$	18 20	18° 20′
$p : b = (110) : (010) =$	45 30	45 30
$o : m = (211) : (210) =$	72 37	72 37
$o : o = (211) : (2\bar{1}1) =$	45 24	45 24
$a : c = (100) : (001) =$	80 28	80 $18\frac{2}{3}$
$o : m = (211) : (210) =$	50 21	50 16

[1]) Dat de kristallen werkelijk alleen *Cs* bevatten, kon spektroskopisch worden aangetoond.

Eene duidelijke splijtbaarheid werd niet gevonden. De habitus is dikprismatisch, met strekking volgens de vertikaal-as.

Op {100} rechte, op {110} scheeve, ten opzichte der *c*-as symmetrisch-georiënteerde uitdooving. De etsfiguurtjes op *m* en *a* bewijzen de vermelde symmetrie. Op {100} is één donkere hyperbool zichtbaar; 't optisch assenvlak is {010}.

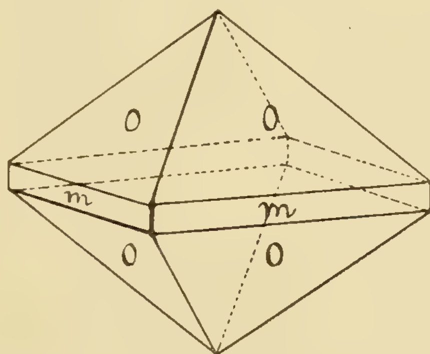
Het caesiumzout is op grond hiervan dus als dimorf — en wel met twee monokliene vormen — te beschouwen.

V. Thallozout: $Tl\,CO_2\,CCl_3 \,.\, HCO_2\,CCl_3$.

De analyse leverde: 38,3% *Tl*; berekend 38,46%.

Spec. Gew.: 2,822 bij 18° C.; 't molekulair-volume = 187,74.

Kleine, en ook grootere, kleurlooze, zeer glanzende kristallen van den vorm van *K*-, en (NH_4)-zout. Zij geven scherpe reflexen en zijn zeer nauwkeurig meetbaar.



Thallo-Zout.
Fig. 5.

Tetragonaal-trapezoëdrisch.

$a : c = 1 : 0,7672.$

Waargenomen vormen: $o = \{111\}$, groot, vóórheerschend en bijna volkomen scherpe spiegelbeelden leverend; $m = \{110\}$, smal, doch steeds aanwezig en goed reflekteerend.

Hoekwaarden:	*Gemeten*:	*Berekend*:
$o : m = (111) : (110) =$ *	42°40′	—
$o : o = (111) : (111) =$	62 40	62°39½′
$m : m = (110) : (110) =$	90 0	90 0
$o : o = (111) : (111) =$	85 20	85 20
$o : o = (111) : (111) =$	117 20	117 20²/₈
$o : o = (111) : (111) =$	94 40	94 40

Er werd geene duidelijke splijtingsrichting gevonden. De verbinding is zeker isomorf met 't *K*-, en 't (NH_4)-zout, de parameters zijn *bijna identiek* met die van 't ammoniumzout.

De kristallen zijn optisch-éénassig, zonder cirkulair-polarisatie. In tegenstelling echter met de K-, en (NH_4)-zouten, zijn zij *negatief*-dubbelbrekend.

Somtijds worden de heldere kristallen, als ze gedurende langen tijd bewaard worden, lokaal ondoorzichtig en porceleinwit. Onder behoud der uitwendige begrenzing worden ze aldus tenslotte soms geheel.

Topische parameters : $\chi : \psi : \omega = 6{,}2547 : 6{,}2547 : 4{,}7987$.

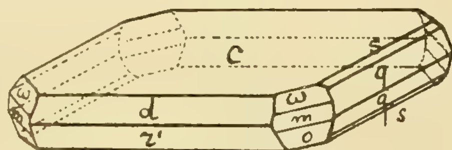
§ 4. *VI.* Om het vermoeden van 't mogelijk bestaan van eventueele monokliene, minder stabiele modifikatie's van 't thalliumzout door eenig feit nader te staven, werd 't THALLO-TRIBROOMACETAAT bereid, en onderzocht.

Inderdaad bleek hier de *monokliene* vorm de stabielere te zijn, en wel is de analogie met den vorm van 't *rubidium*-zout der vorige reeks terstond in het oog vallend.

ZUUR TRIBROOMAZIJNZUUR THALLIUM : $TlCO_2CBr_3 . HCO_2CBr_3$. De analyse gaf : 25,6 °/₀ Tl ; berekend 25,59 °/₀.

Spec. Gew. : 3,923 bij 18° C.; molekulair-volume = 203,16.

Kleine kleurlooze of zwakgeel gekleurde, zeer glanzende kristalletjes, welke meest den vorm van dikke quadratisch-begrensde kristalplaatjes hebben. Zij zijn in fig. 6 afgebeeld.



Zuur Thallotribroomacetaat.
Fig. 6.

Monoklien-prismatisch.

$a : b : c = 1{,}5515 : 1 : 3{,}3007.$

$\beta = 87°48'.$

Waargenomen vormen : $c = \{001\}$, groot, zeer glanzend en vóórheerschend ; $d = \{101\}$ en $r = \{101\}$, ongeveer even sterk ontwikkeld, en scherpe reflexen gevend ; $q = \{011\}$, uiterst volkomen spiegelend, breed, en nooit ontbrekend ; $s = \{013\}$ zeer smal en veelal ontbrekend ; $\omega = \{112\}$ en $m = \{110\}$, goede reflexen leverend ; $o = \{\bar{1}12\}$ spiegelt zelfs nog iets beter.

Hoekwaarden:	*Gemeten:*	*Berekend:*
$c : q = (001) : (011) =$*	73° 8′	—
$c : d = (001) : (101) =$*	66 $38\frac{1}{2}$	—
$d : r = (101) : (101) =$*	50 $19\frac{1}{2}$	—
$c : s = (001) : (013) =$	47 44	47°$42\frac{2}{3}$′
$s : q = (013) : (011) =$	25 24′	25 $25\frac{1}{8}$
$r : c = (101) : (001) =$	63 2	63 2
$c : o = (001) : (112) =$	63 59	63 57
$o : m = (112) : (110) =$	27 21	27 $14\frac{1}{2}$
$m : \omega = (110) : (112) =$	26 48	26 $45\frac{1}{4}$
$\omega : c = (112) : (001) =$	62 4	62 $3\frac{1}{4}$

Onduidelijk splijtbaar volgens {101}.

Op {001} is de uitdooving parallel en loodrecht op de richting der *b*-as; een assenbeeld werd niet waargenomen.

Topische parameters: $\chi : \psi : \omega = 5,2928 : 3,4115 : 11,2601$.

§ 5. Aan de hand van 't bovenbeschrevene materiaal kan dus 't merkwaardige feit gekonstateerd worden, dat de zure alkali-zouten van het trichloorazijnzuur eene isopolymorfe, en naar alle waarschijnlijkheid dus eene iso*tetra*morfe reeks vormen. — met drie monokline en ééne tetragonaal-trapezoedrische modifikatie.

Hoogst eigenaardig is nu daarbij, dat de twee eerste termen der reeks tetragonaal en isomorf zijn; dat dan 't *Rb*-zout den tweeden, 't *Cs*-zout den derden en vierden mogelijken vorm vertoont, en nu, — met nog verder stijgend atoomgewicht, bij 't *Tl*-zout de oorspronkelijke optisch-éénassige vorm terugkeert, doch thans met *tegengesteld* optisch karakter!

Verder staat 't *Tl*-zout het dichtst bij het (NH_4)-zout, en vervolgens nog zéér dicht bij 't *K*-zout. De twee vormen van *Rb*- en *Cs*-zout vertoonen, — ondanks de groote verschillen, — eene onmiskenbare analogie, terwijl uit de onderzoeking van 't *thallotriboom*-derivaat blijkt, dat de eventueel in mengkristallen optredende, labielere vorm van 't thallo-zout, waarschijnlijk verreweg 't dichtst bij dien van het *rubidium*-zout zal moeten staan; de analogie met den tweeden vorm van 't *Cs*-zout echter is niet zoo in 't oog vallend.

Door deze relatie's is wel zéér duidelijk aangetoond, hòe gekompliceerd de familieverwantschap der kristalopbouwende alkali-molekulen is, en hoezeer de verwachte isomorfie door optredende polymorfie kan verborgen worden.

§ 6. Pogingen, om met behulp van den kristallisatie-mikroskoop bepaalde overgangspunten te vinden, bleven zonder resultaat. Bij verhitting treedt in de kristallen een soort smeltverschijnsel op, wel dááraan toe te schrijven, dat 't af-gedissocieerde trichloorazijnzuur-molekuul aanleiding geeft tot 't optreden van eene vloeistoffase in de poriën der kristallen. Daarop worden de kristallen porceleinachtig en ondoorzichtig, terwijl ze als met ontelbare barstjes doorkruist zijn. Wegens deze ontleding der stof is 't niet mogelijk, langs thermischen weg het optreden eener andere modifikatie vast te stellen.

§ 7. *Mengingsproeven.*

Ofschoon een méér volledig onderzoek der mengingsverschijnselen dezer zouten tot later moet uitgesteld worden, zoo zijn ter eerste orienteering toch reeds eenige proeven gedaan, welke ten deele zéér eigenaardige verschijnselen aan 't licht gebracht hebben.

1. *Thallium-, en Ammoniumzouten.*

Uit mengsels van 't *thallo-* en 't *ammonium*-zout kristalliseeren kleine, goed gevormde quadratische oktaëders, later ook grootere, — van het type van 't (NH_4)-zout. De eerst-afgescheiden kristallen zijn optisch *positief*. In de laatste fractie's werden kleine, waterheldere tetragonale dubbelpyramiden gevonden, welke zwak negatief waren; het assenbeeld was normaal. In de allerlaatste resten werden zulke kristallen gevonden, die echter sterk negatieve dubbelbreking bezaten. Hunne hoekwaarden stemmen overeen met die van 't *Tl*- en 't (NH_4)-zout. Aan de volkomen isomorfie der beide verbindingen kan geen twijfel zijn; waarschijnlijk is hunne mengingsreeks ononderbroken.

2. *Kalium-, en Rubidiumzouten.*

Uit mengsels van 't *kalium-* en 't *rubidium*-zout zetten zich eerst kristallen af, die geheel analoog zijn aan die van 't zuivere *Rb*-zout. Later verschijnen kleine, zeshoekig-begrensde plaatjes. Metingen leerden, dat ze zeer goed gebouwd waren, monokliene symmetrie bezitten, en dat hunne hoeken weinig van die van 't *Rb*-zout verschilden:

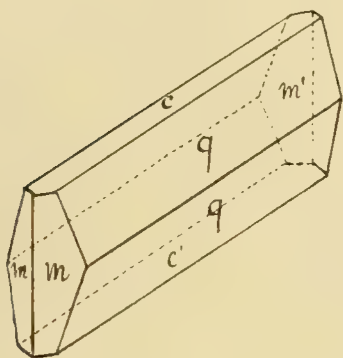
$$(001):(011) = 72°35' \text{ (gem.)} \quad (110):1\bar{1}0 = 111°10' \text{ (gem.)}$$

De eerste hoek is 11′ grooter, de laatste 6′ kleiner dan die van 't *Rb*-zout. Uit de laatste fraktie's echter, — die dus zéér rijk aan het kaliumzout zijn, — zetten zich, naast monokliene kristallen, ook tetragonale dubbelpyramiden af. Zij zijn éénassig en zwak positief.

3. *Kalium-, en Caesiumzouten.*

Het eigenaardigste verschijnsel werd echter tot dusverre gevonden

bij mengsels van 't *kalium-* en 't *caesium*-zout. Het caesium-zout is buitengewoon sterk oplosbaar; uit de gemengde oplossing zetten zich eerst kaliumrijkere mengkristallen af. Ofschoon van eenigszins anderen habitus (fig. 7 en 8), bleken deze kristallen, die hoewel klein, toch



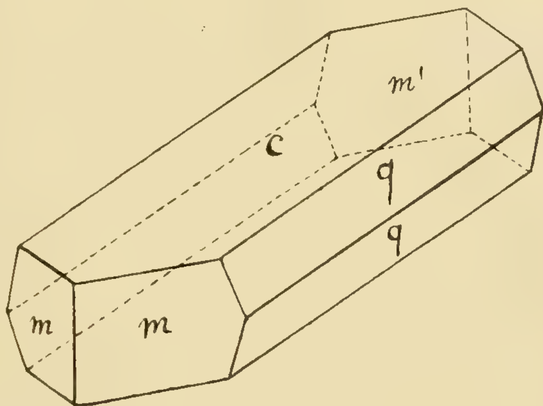


Fig. 7. Fig. 8.
Mengkristallen van *Kalium-* en *Caesium*-zout. Zij vertoonen den vorm van 't *Rubidium*-zout.

onberispelijk gebouwd waren, den monoklienen vorm van het *Rb*-zout te vertoonen! Wat reeds bij de beschrijving van 't *thallo-tribroomacetaat* werd opgemerkt, blijkt ook hier: de monokliene vorm, welke als de stabielere bij 't *Rb*-zout werd aangetroffen, — schijnt ook in de mengkristallen met 't *K-* en 't *Cs*-zout als uiterst stabiele struktuur, *bij voorkeur* op te treden. Indien men aan het principieele verschil tusschen *Rb-* en *Cs*-vormen vasthoudt, dan moeten er waarschijnlijk in deze mengingsreeks drie hiaten zijn.

Dat hier inderdaad de vorm van 't monokliene *Rb*-zout, en *niet* die van 't monokliene *Cs*-zout aanwezig waren, mogen de volgende metingen bewijzen:

$c : q = (001) : (011) = 72°32'$ $m : m = (110) : (\bar{1}10) = 111°40'$

$m : q = (110) : (011) = 37°13'$

$c : m = (001) : (110) = 88°21'$ $q : q = (011) : (011) = 34°52'$

$m : q = (110) : (011) = 38°21'$

De hoeken slingeren bij de verschillende mengkristallen ongeveer $+ 4'$ en $- 5'$ om de boven-opgegeven waarden.

Tot dusverre werden geen tetragonale mengkristallen dezer reeks waargenomen, en evenmin monokliene met den tweeden vorm van 't *Cs*-zout.

4. *Kalium-, en Ammoniumzouten.*

Uit gemengde oplossingen van *K*-, en (NH_4)-trichlooracetaat zetten zich bij langzame verdamping mengkristallen af, welke alleen de tetragonale dubbelpyramide vertoonen, en veelal een uitgesproken laagsgewijzen bouw bezitten. Zij zijn optisch positief, — ook de later afgezette kristallen; het interferentiebeeld vertoont dikwijls kleine storingen, die op een niet-geheel homogenen opbouw wijzen.

5. *Rubidium-, en Thalliumzouten.*

Uit gemengde oplossingen werden de mengkristallen van den vorm van het *Rb*-zout verkregen, en wel voornamelijk in den habitus van fig. 7. De hoek (110) : (110) was 72°42$^1/_2$' (011) : (011) = 111°41'. Tat dusverre werden nog geene individuen van 't *Tl*-type aangetroffen.

6. *Caesium-, en Thalliumzouten.*

Uit de oplossingen van beide trichlooracetaten, zetten zich, — zelfs bij zéér klein gehalte van het *Tl*-zout, — mengkristallen af van den vorm van 't *Rb*-zout! Bij zeer groote koncentratie van 't *Cs*-zout echter, werden nevens de genoemde monokliene, ook monokliene, rechthoekige, dikke platen gevonden, welke splijtbaar waren naar {001}, en in konvergent licht een schoon assenbeeld met zeer kleinen assenhoek, sterke dispersie: $\varrho > v$, en met de eerste bissectrix bijna ⊥ op {001}, vertoonden. 't Karakter der middellijn was negatief; gemeten werden: (001) : (111) = 53°51'; (111) : (110) = 37°1'; (110 : (001) = 89°9'. Deze mengkristallen zijn dus van den eersten vorm van het zuivere caesiumzout; zulke met den tweeden vorm werden tot dusverre nimmer gevonden.

7. *Caesium-, en Rubidiumzouten.*

Evenals bij de caesium-thalliumzout-mengsels, treden hier eerst mengkristallen van het *Rb*-type, en wel voornamelijk met den habitus van fig. 8, op.

Gemeten werden: (110) : (110) = 72° 24$^1/_2$'; (011) : (011) = 111° 20$^1/_2$'; (001) : (111) = 61° 4'; (111) : (110) = 27° 21'; (001) : (110) = 88° 25'.

Bij zeer groote koncentratie aan 't caesiumzout echter, vindt men zeer dunne, vierkante plaatjes, die mengkristallen van 't eerste caesium-type blijken te zijn, en wel kristalliseerend naast de andere mengkristallen. Zij zijn tweeassig, met zéer kleinen assenhoek, en negatief karakter der bissectrix. De dispersie is zwak: $\varrho < v$, en met rhombische symmetrie. Mengkristallen van 't tweede *Cs*-type werden niet aangetroffen tot dusverre.

September, 1911, *Groningen; Anorg. Chem. Lab. der Rijks Universiteit.*

Scheikunde. — De Heer van Romburgh biedt eene mededeeling aan van den Heer P. J. H. v. Ginneken: *„Suikeroplossingen en kalk”.*

(Mede aangeboden door den Heer Hamburger).

De oplosbaarheid van kalk in rietsuikeroplossingen en de verschijnselen, die zich voordoen bij suikeroplossingen, die met kalk behandeld zijn, zijn meermalen onderwerp van onderzoek geweest. Het onderzoek had dan gewoonlijk een zuiver technisch doel, en de onderzoekers streefden er niet zoozeer naar, wetenschappelijk werk te leveren, dan wel de phenomenen te verklaren, die zich in het bedrijf der suikerfabricage voordoen. Dat het onderwerp nog niet is onderzocht volgens de methoden, die de tegenwoordige physische chemie daartoe aan de hand doet, zal wel hieraan zijn toe te schrijven, dat het zoo weinig kans op goeden uitslag biedt. De bezwaren, die zich bij een onderzoek als dit voordoen, zijn zóó groot, dat een werkelijk volledig onderzoek met bevredigend wetenschappelijk resultaat haast niet te verwachten is. Aanleiding en doel van het hier weergegevene waren dan ook van technischen aard; de toegepaste methode maakt intusschen een theoretische uiteenzetting noodzakelijk.

De tot nu toe verkregen uitkomsten zijn in 't algemeen niet in staat, den kritischen beschouwer te bevredigen; eensdeels hebben zij zelden tot overeenstemmende resultaten geleid, van den anderen kant is het niet mogelijk, uit de bekende waarnemingen een goed inzicht te verkrijgen in het verband der verschijnselen.

En toch is dit inzicht een zaak van groot technisch belang. Men zal wellicht opmerken, dat er in den loop der jaren in de suikertechniek zich een wijze van werken heeft ontwikkeld, die in 't algemeen bevredigende resultaten levert; en dat dus een wetenschappelijk, nauwkeurig onderzoek der verschijnselen voor de techniek niet zoo groot belang heeft. Het zij mij vergund, deze opmerking, die vrij dikwijls wordt geuit, kortelijks te beantwoorden.

Een feit is, dat, ook al bestaat een vrij bevredigende werkmethode, er niet zoo zelden bezwaren en storingen voorkomen, waarvan men de oorzaak niet kent en tegen welke men geen afdoend middel weet. De groot-industrie heeft twee methoden van experimenteeren te haren dienste: het experiment in het bedrijf zelve en het laboratoriumexperiment.

Het experiment in het bedrijf heeft gewoonlijk het volgende karakteristieke verloop: Gaat een proces niet vlot, en ondervindt

men bij de gewone manier van werken bezwaren, dan wordt de werkwijze veranderd; doch zoo, dat men 1° zoo weinig mogelijk van de tot nu toe gevolgde methode afwijkt, zoodat een erge mislukking der proef, waarbij groot finantieel nadeel zou kunnen ontstaan, is uitgesloten - 2° worden aan het experiment beperkingen gesteld door den aard, de grootte en de inrichting der aanwezige apparaten. Zoo zal het b.v. dikwijls onmogelijk blijken een temperatuur te bereiken, die aanmerkelijk hooger is dan de normale, omdat de capaciteit der in of bij een bepaald toestel aanwezige verwarmingsinrichting daartoe niet voldoende is.

Heeft het op deze wijze uitgevoerd experiment een niet ongunstig resultaat, dan worden de omstandigheden der proef onthouden, en deze een volgende maal weder toegepast. Bij hernieuwd gunstig resultaat ontstaat zoo op den duur een regel: Treedt onder bepaalde omstandigheden deze of gene stoornis in, dan handele men volgens dit of dat bepaald recept.

Er zijn er onder die regels, die de beteekenis van wetten hebben gekregen en welker ontdekking voor de industrie werkelijken vooruitgang heeft beteekend; doch er zijn vele andere, welker toepassing meer nadeel dan voordeel heeft gebracht. Het experiment in het bedrijf, hoewel van zeer groot nut, is niet voldoende.

Hiertegenover staat het laboratoriumexperiment [1]). Dit is niet gebonden aan de beperkingen en de gevaren, die het experiment in het bedrijf zoo moeilijk maken, doch kan vrijelijk zijn weg gaan, Het is nu opvallend, hoe gering in sommige industrieën de invloed is, dien het laboratoriumexperiment op de werkwijze in het bedrijf kan uitoefenen. De oorzaak van dezen misstand is m. i. zeer dikwijls hierin gelegen, dat degenen, die dit onderzoek verrichten, te weinig gebruik maken van de eigenaardige voordeelen, die het laboratoriumexperiment boven het experiment in het bedrijf biedt. Zij doen hunne proeven veel te eng aan het bedrijf in zijn tegenwoordigen vorm aansluiten. Zeker geeft dit meer kans op onmiddellijk succes, maar van den anderen kant bereiken zij dan zelden meer dan het experiment in het bedrijf reeds heeft doen kennen. Het laboratoriumonderzoek dient breeder te worden opgezet; zijn eenmaal de wetenschappelijke grondslagen der behandelde questies vastgelegd, dan kan men overgaan tot proeven, die zich nauwer aan een bepaald bedrijf aansluiten. Zoo zal ook slechts een ietwat breed opgezet onderzoek van het stelsel kalk, suiker en water licht kunnen verschaffen omtrent vele niet verklaarde verschijnselen, die zich bij bepaalde

[1]) Natuurlijk wordt daarmede niet bedoeld de chemische fabriekscontrôle.

processen in de suikertechniek voordoen. Niet omtrent alle; dat de invloed der overige niet-suikers, welke in de verkregen oplossingen voorkomen, niet mag worden verwaarloosd, werd juist in den laatsten tijd bewezen door de ondervinding, die men bij de veranderde werkwijze voor de verkrijging van het ruwsap heeft opgedaan. Doch dat doet niets af tot het feit, dat het gedrag der drie hoofdbestanddeelen van het aanwezige complex allereerst bekend moet zijn, vóór verder onderzoek op rationeele wijze kan plaats hebben.

In deze mededeeling is slechts sprake van kalk, suiker en water. De bedoeling gaat eigenlijk verder en richt zich o.a. op onderzoekingen in het stelsel met deze drie stoffen en koolzuur. Van het chemisme van het proces, dat zich bij de behandeling van het mengsel van suikeroplossing en kalk met koolzuur afspeelt, is nog zeer weinig met zekerheid bekend. Het hier medegedeelde onderzoek beperkt zich echter tot een gedeelte van het diagram van kalk, suiker en water bij de temperatuur van 80°.

Het onderzoek was gebaseerd op de hierna volgende phasentheoretische beschouwing. Bij de afleiding dezer beschouwing werd uitgegaan van bekende feiten en van het resultaat van vele voorproeven. Deze voorproeven zijn niet medegedeeld, daar zij quantitatief slechts ruw waren uitgevoerd. De definitieve proeven ter staving der a priori opgezette beschouwing worden hierachter medegedeeld.

Saccharose, calciumoxyde en water vormen een ternair stelsel. Zij vormen de verbinding calciumhydroxyde en, zooals bekend is, meerdere min of meer stabiele verbindingen, waarin suiker en kalk voorkomt. Voor het behandelde onderzoek komt van deze laatste alleen het trisaccharaat in aanmerking. Deze verbinding heeft, uit waterige oplossing neergeslagen, volgens vele onderzoekers de formule $C_{12}\,H_{22}\,O_{11}.\ 3\,Ca\,O.\ 3\,H_2\,O$. Bij verwarming van bij gewone temperatuur met kalk behandelde [1] suikeroplossingen wordt trisaccharaat neergeslagen. Het trisaccharaat is echter bij hooger temperatuur tegenover water en suikeroplossingen (oplossingen met zeer hooge concentratie wellicht uitgezonderd) niet bestendig. Neemt men in aanmerking, dat het trisaccharaat zich dus bij de te onderzoeken gevallen in vasten vorm afscheidt, doch het definitieve evenwicht tusschen de verbinding en de komponenten zich slechts langzaam instelt, en dat ook de verschijnselen moeten worden onderzocht, die zich voordoen, vóór het evenwicht is ingesteld, dan blijkt de nood-

---

[1]) Vele onderzoekers spreken verkeerdelijk van bij gewone temperatuur met kalk „verzadigde" oplossingen. Zie bldz. 336, noot.

zakelijkheid het stelsel ook te beschouwen als pseudoquaternair [1].

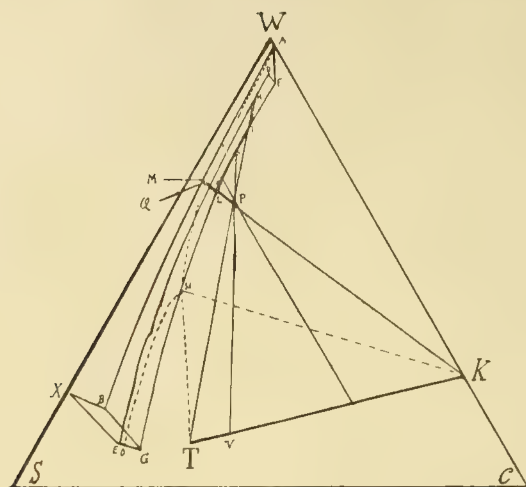


Fig. 1.

In den gelijkzijdigen driehoek *SWC* (fig. 1) stellen de hoekpunten resp. de zuivere komponenten saccharose, water en calciumoxyde voor en geven de punten *T* en *K* resp. de samenstelling aan van het trisaccharaat en het kalkhydraat. Wij nemen de temperatuur op 80° aan. Indien er nu geen trisaccharaat voorkwam, noch in vasten toestand noch in oplossing, zou een lijn *AB* de oplosbaarheid bij 80° kunnen aangeven van kalkhydraat in suikeroplossingen van wisselende concentratie [2]). Indien er geen moleculen kalkhydraat in het complex waren, zou een lijn als *DE* de oplosbaarheid bij 80° aangeven van het trisaccharaat in verschillend geconcentreerde suikeroplossingen. Dat deze lijn gelegen is bij hooger kalkconcentraties dan de eerste, is waarschijnlijk, doch staat niet vast. Gaan wij nu van een complex *P* uit en nemen wij aan, dat dit bestaat uit een vloeistof der concentratie *H* en een Bodenkörper *T*. Wij kunnen nu nagaan, wat zal gebeuren, indien in de oplossing *H* de aanwezige moleculen trisaccharaat zich gaan omzetten in kalkhydraat en saccharaat. De concentratie der moleculen trisaccharaat neemt dan eerst af, waardoor het evenwicht tusschen oplossing en Boden-

[1]) Zie H. R. Kruyt, Chem. weekblad, 7, 133 (1910). De daar aangegeven nomenclatuur wordt hier gevolgd.

[2]) Het is welhaast overbodig er op te wijzen, dat de oplosbaarheid der kalk ter wille der duidelijkheid veel te groot is geteekend. Om dezelfde reden is de figuur volledig geteekend, hoewel omtrent het gedrag van de komponenten en eventueel nog optredende verbindingen bij zeer hooge suikerconcentraties weinig of niets bekend is.

körper wordt verbroken; dit gestoorde phasenevenwicht zal trachten zich te herstellen.

Veronderstellen wij nu (en deze veronderstelling beheerscht de geheele wijze van beschouwing), dat het phasenevenwicht zich sneller instelt dan het innerlijke reactie-evenwicht in de vloeistof, dan zal bij het proces van de ontleding van het trisaccharaat het volgende geschieden: In de oplossing, waarin moleculen trisaccharaat zich ontleden, zullen nieuwe hoeveelheden van den Bodenkörper oplossen. De samenstelling der vloeistof zal nu worden voorgesteld door een punt, dat zich beweegt op de lijn HT in de richting van I. Dit zal voortduren, tot zich in de oplossing zooveel moleculen kalkhydraat hebben gevormd, dat deze stof zal gaan neerslaan. Geschiedt dit, b.v. in punt I, dan zal de samenstelling (of juister het punt, dat de samenstelling aangeeft) zich bewegen over een lijn, die niet met 't verlengde van de lijn HI samenvalt, doch deze in I snijdt. Deze eutektische lijn, die de samenstelling aangeeft der vloeistoffen welke met de beide vaste stoffen, trisaccharaat en kalkhydraat, in phasenevenwicht zich bevinden, zal een beloop hebben als de lijn IL, in ieder geval links van IT gelegen zijn, daar het CaO-gehalte geringer is dan dat der vloeistoffen, waarop de lijn IT betrekking heeft. Terwijl bij verdere ontleding van het trisaccharaat de samenstelling der vloeistof zich dus zal bewegen over de lijn IL, zal de Bodenkörper bestaan uit een mengsel van trisaccharaat en toenemende hoeveelheden kalkhydraat, m. a. w. zal de samenstelling van de Bodenkörper zich bewegen op de lijn TK van T naar K. Is de samenstelling van de vloeistof tot in L gekomen en tegelijkertijd die van den Bodenkörper in K, dan is alle vast trisaccharaat verbruikt en zullen nog slechts de in oplossing aanwezige moleculen van deze verbinding zich omzetten.

Daar nu uit de oplossing slechts kalkhydraat wordt neergeslagen, beweegt de samenstelling der vloeistof zich over LM. Dit zal echter niet doorgaan tot het punt M is bereikt, daar, hoezeer ook het reactie-evenwicht in de oplossing ten gunste van het kalkhydraat moge zijn, er toch nog wel eenige moleculen trisaccharaat in de oplossing zullen aanwezig blijven. Het evenwicht zal b.v. zijn bereikt, als de vloeistof de samenstelling heeft, door Q aangegeven.

Op dezelfde wijze als hier voor het complex P is geschied, kan men te werk gaan voor elk ander complex, dat trisaccharaat bevat. Zoolang niet het evenwichtspunt voor dat complex is bereikt, zal het trisaccharaat zich omzetten volgens een dergelijken weg, als voor complex P is aangegeven. Bij nadere beschouwing blijkt ook, dat de lijnen die voor verschillende complexen de samenstelling

aangeven der vloeistoffen, die tegelijk met de beide vaste stoffen in phasenevenwicht zijn, alle gedeelten zijn van eenzelfde eutektische lijn *FG*. Immers, indien er phasenevenwicht is in het ternaire stelsel, mag de phasenregel worden toegepast; met dien verstande, dat het aantal vrijheden hier met één wordt vermeerderd wegens den veranderlijken innerlijken toestand der vloeistof, welke laatste door één vergelijking met 2 variabelen wordt weergegeven. Het aantal vrijheidsgraden zal dan hier gelijk zijn aan één, zoodat de mogelijke toestanden in 't algemeen door één continue lijn zijn aan te geven.

Tot nu toe was er slechts sprake van moleculen trisaccharaat en moleculen kalkhydraat en werd geen gewag gemaakt van mogelijk in de vloeistof aanwezige moleculen van andere verbindingen (b.v. monosaccharaat e.a.). Het bestaan zulker moleculen in de oplossing doet echter aan onze uiteenzetting niets af. Hiervoor is het n.l. volstrekt niet noodig, dat de omzetting: trisaccharaat = suiker + kalkhydraat volgens een eenvoudige vergelijking geschiedt. Wel zijn wij uitgegaan van vloeistoffen, die slechts moleculen trisaccharaat en kalkhydraat bevatten, doch deze stellen slechts hypothetische begin- en eindtoestanden voor. De lijnen die de samenstelling der vloeistoffen voorstellen, welke slechts moleculen trisaccharaat en kalkhydraat bevatten en resp. met deze vaste stoffen coëxisteeren (dus de lijnen *AB* en *DE*), zijn dan ook zuiver hypothetisch en niet experimenteel bepaalbaar. De lijn *FG* echter is onder de conditie, dat het phasenevenwicht zich sneller instelt dan het reactie-evenwicht, wellicht experimenteel te bepalen. Wij vonden boven, dat het evenwichtspunt moest gelegen zijn in een punt *Q*. De lijn, die voor verschillende concentraties het evenwichtspunt aangeeft, zal dan een beloop kunnen hebben als door *ANO* wordt aangegeven. *AN* geeft de samenstelling der vloeistoffen, die in definitief evenwicht zich bevinden met kalkhydraat als Bodenkörper, vloeistoffen met samenstelling op *NO* zullen in definitief evenwicht met vast trisaccharaat coëxisteeren.

Dit alles zou ook en meer rigoureus kunnen worden afgeleid, door het stelsel eerst te beschouwen als zuiver quaternair, en door een gepaste wijze van projectie over te gaan tot het ternaire stelsel. De doorsnede in het quaternaire stelsel van een vlak, dat het innerlijk evenwicht in de vloeistof aangeeft, met de oplosbaarheidsoppervlakken der vaste stoffen, zou dan, geprojecteerd, in het ternaire stelsel geven de lijn van het definitieve evenwicht, welke hier door *ANO* is voorgesteld [1]. Intusschen scheen ons de beschouwingswijze,

[1] Zie Bakhuis-Roozeboom en Aten, Zeitschr. f. Physik. Chem. **53**, 449 (1905) Cf. ook Zeitsch. f. Physik. Chem. **75**, 687 (1911), waar ik een dergelijke beschouwing voor een ander pseudo-quaternair stelsel nader heb uitgewerkt.

welke hier is voorafgegaan, voldoende en verkieselijk, vooral ook omdat het moeielijk is omtrent het innerlijk evenwicht in de vloeistof een voldoende kennis te verkrijgen wegens de gecompliceerdheid der reactie.

Onze experimenten hadden nu ten doel: 1°. de samenstelling van het trisaccharaat te controleeren; 2°. uit te maken, in hoeverre de bovengevoerde beschouwingswijze met de feiten overeenstemt; 3°. de evenwichtslijn (althans gedeeltelijk) te bepalen.

Het lag voor de hand om te beproeven door toepassing der restmethode van Schreinemakers de formule van het trisaccharaat juist vast te stellen. Dit bleek echter niet mogelijk, daar het niet gelukte door bezinken of filtratie een „rest" te verkrijgen, welks gehalte aan vloeibare phase niet zeer groot was. Om bij 80° complexen te verkrijgen, die uit vast trisaccharaat en vloeistof bestonden, werd steeds uitgegaan van bij gewone temperatuur met kalk behandelde oplossingen. Indien men zulk eene oplossing eenigen tijd bij 80° in een thermostaat schudde, zoodat trisaccharaat was neergeslagen, en men daarna liet bezinken, gebeurde het wel, dat de vloeistof vrij goed bezonk. De analyse wees echter steeds uit, dat de rest nog een zeer groote hoeveelheid der vloeibare phase bevatte. Wij hebben op verschillende wijzen getracht betere resultaten te verkrijgen, doch zonder resultaat. Zoo construeerden wij een toestel, dat filtratie onder druk bij 80° mogelijk maakte, doch ook hiermede bereikten wij

TABEL 1.

Nummer der proef	Schud-tijd	Vloeibare phase		Rest		% trisaccharaat in den Bodenkörper
		Pol.	% CaO	Pol.	% CaO	
1	6 uren	10.2	1.23	18.0	5.59	100.5
2	10 uren	15.6	2.71	25.3	10.52	90.3

geen beter resultaat. Resten, verkregen onder een druk van 5 atmosfeeren en hooger, hadden geen noemenswaard hooger gehalte aan vaste stof dan die, welke door bezinken verkregen waren. Ter illustratie geven wij den uitslag van een paar dezer proeven in Tabel 1. De CaO-gehalten der vloeibare phasen zijn hier waarschijnlijk een weinig te hoog gevonden).

Wanneer men de verkregen cijfers in een graphische voorstelling

uitzet, ziet men terstond, dat het niet mogelijk is, op deze wijze een eenigszins voldoende contrôle te verkrijgen omtrent de samenstelling van de vaste stof. Intusschen is uit onze proeven gebleken, dat men nooit, hoe spoedig men ook affiltreert, uitkomsten vindt, die er op zouden wijzen, dat de vaste stof, die uit suikeroplossingen door verwarming wordt neergeslagen, minder kalk bevat dan de gebruikelijke formule van het trisaccharaat aangeeft.

In Tabel 1 is nog aangegeven, in welke verhouding het trisaccharaat en het kalkhydraat in den Bodenkörper aanwezig waren. De procenten saccharaat werden berekend, door uit de vergelijking der lijnen (fig. 1) TK en b.v. RV de coördinaten van V te berekenen en met behulp van deze en de coördinaten van T en K de verhouding $\frac{VK}{TK} \times 100$ [1]).

Uit het bovenstaande bleek, dat de ontleding van het saccharaat experimenteel zou kunnen worden gevolgd, daar in een der gevallen na 10 uren het saccharaat voor ongeveer 10°/₀ was ontleed. Wij wilden nu experimenteel nagaan, in hoeverre de boven gevoerde beschouwingswijze met de feiten overeenstemde, daar het immers volstrekt niet vaststond, dat de gemaakte veronderstelling omtrent instellingssnelheid van phasen- en reactie-evenwicht ook maar benaderd juist was. Indien een bepaald complex gedurende langeren tijd bij 80° werd geschud, moest men voor de samenstelling der vloeistof uitkomsten vinden, die in de graphische voorsteling zouden worden voorgesteld door een punt, dat zich beweegt over een lijn van de gedaante $HILQ$ in fig 1, terwijl de analyse der rest zou moeten wijzen op een toenemen der hoeveelheid vast kalkhydraat in de vaste stof. Reeds tevoren stond het vast, dat het wel niet mogelijk zou zijn, het gedeelte HI hiervan te verwezenlijken, daar werd uitgegaan van een koude vloeistof, waarin het evenwicht wel tamelijk ver aan de zijde van het saccharaat schijnt te zijn gelegen, doch welke zeker niet alleen trisaccharaat bevat. De proeven werden

[1]) Op deze wijze werd gevonden:

$$\frac{VK}{TK} = \frac{x_K}{x_K - x_T} - \frac{x_2 y_1 - x_1 y_2}{(y_K - y_T)(x_2 - x_1) + (x_K - x_T)(y_1 - y_2)},$$

waarin x_K, x_T, x_1, x_2 en y_K, y_T, y_1, y_2 respectievelijk aangeven het CaO-gehalte en het watergehalte van K, T, vloeibare phase en rest. Voor de berekening werd gebruik gemaakt van de formule

$$\frac{VK}{TK} \times 100 = 164,97 - \frac{x_2 y_1 - x_1 y_2}{0,147\,(x_2 - x_1) + 0,459\,(y_1 - y_2)}.$$

als volgt uitgevoerd: Een suikeroplossing werd bij kamertemperatuur met ongebluschte kalk geschud en daarna snel gefiltreerd, opdat het koolzuur der lucht geen storenden invloed zou kunnen uitoefenen. De gebruikte suiker was zuivere saccharose, het calciumoxyde en het calciumhydroxyde waren zuivere handelsproducten. De oplossing werd in fleschjes in een thermostaat bij 80° ± 0,°2 geschud. Na voldoend lang schudden liet men bezinken, hetgeen soms vrij lang duurde. Het gedurende langen tijd laten bezinken van een massa, die niet volkomen in evenwicht is, en waarvan men later oplossing en rest onderzoekt, is natuurlijk niet geheel zonder bedenking; wij hebben echter, zooals reeds werd medegedeeld, geen methode kunnen vinden, welke niet nog grooter bezwaren opleverde.

Wanneer de massa voldoende was bezonken, werd een weinig der bovenstaande heldere vloeistof door middel van een geringen luchtdruk uit het fleschje geblazen. Daartoe was tevoren op het fleschje een stop geplaatst, door welken twee buisjes waren gebracht. Het eene buisje liet toe een geringen luchtdruk in te brengen; aan het andere was een breeder gedeelte geblazen, dat, met watten gevuld, in de vloeistof reikte en als filter dienst deed. Dit filtertje werd tevoren in een droogstoof op ruim 80° verwarmd [1]). Het gelukte bijna steeds filtraten te verkrijgen, die (nog bij 80°) volkomen helder waren. Van de vloeistof werd ongeveer 13 gram in een weegfleschje opgevangen. Daarna werd de nog in het fleschje aanwezige vloeistof voorzichtig maar snel afgegoten, waarna de rest in het fleschje achter bleef. De afgefiltreerde vloeistof werd na afkoeling gewogen, en vervolgens getritreerd met $\frac{1}{2,8}$ N en $\frac{1}{28}$ N zwavelzuur en met phenolphtaleëne als indicator; daarna werd de geneutraliseerde vloeistof in een kolfje van 50 ccm gespoeld, aangevuld en gepolariseerd. De rest werd na weging in het schudfleschje zelf getitreerd met $\frac{1}{0,28}$ N en $\frac{1}{2,8}$ N zoutzuur, de neutrale oplossing overgespoeld in een kolfje van 50 cm, aangevuld en gepolariseerd. De hoeveelheid der rest varieerde van 6 tot 15 gram. Daar dus met betrekkelijk sterke oplossing van zoutzuur werd getriteerd, het gevormde calciumchloride invloed kan oefenen op de polarisatie en ten slotte soms slechts 6 gram rest (± 1/4 normaalgewicht van den polarimeter) op 50 cm. werden opgelost, en dus de uitkomst der polarisatie met ongeveer twee

[1]) Deze voorzorg was volstrekt niet overbodig. Het is mij in den loop van het onderzoek meermalen gebleken, dat de minste afkoeling eener oplossing, die bij 80° een weinig kalk of saccharaat gesuspendeerd bevat, het kalkgehalte der vloeibare phase aanmerkelijk kan doen stijgen.

moest worden vermenigvuldigd, was de analyse der rest niet zoo nauwkeurig als die der vloeistof. Daar echter de analyse der rest slechts diende om het algemeen verloop van het proces te controleeren, was zij voor ons doel voldoende.

Van eenige reeksen bepalingen, waarvan de eerste ter orienteering dienden, geven wij de laatste reeks. Uitgegaan werd van een koude vloeistof, welke 9.90 % suiker en 2.20 % CaO bevatte. De uitkomsten vermeldt Tabel 2. In fig. 2 zijn de verkregen waarden in een graphische voorstelling uitgezet.

TABEL 2.

Nummer der proef	Schud- en bezinktijd	Vloeibare phase		Rest		% trisaccharaat in den Bodenkörper
		Pol.	% CaO	Pol.	% CaO	
1	1 uur 1/2 uur	7.00	0.483	11.44	3.32	94.2
2	1 uur 1 1/2 uur	8.00	0.580	10.32	2.75	80.5
3	11 uur 1 uur	8.90	0.610	10.63	3.70	59.0
4	18 uur 1 uur	9.30	0.604	10.09	4.50	35.0
5	30 uur 1 uur	9.68	0.464	9.24	5.42	5.3
6[1])	30 uur 1 uur	9.63	0.336	—	—	—

Zooals men ziet, kan een lijn worden getrokken (in de figuur gestippeld), die de gevonden punten verbindt en vrij goed in gedaante overeenstemt met de gedaante van *I L Q* in fig. 1.

De alkaliteit der vloeibare phase neemt zeer weinig toe of is nagenoeg constant (0.483, 0.580, 0.610, 0.604), doch de polarisatie neemt sterk toe (7.00, 8.00, 8.90, 9.30), tot een bepaalde waarde (9.68, 9.63) waarna de alkaliteit begint af te nemen (0.464, 0.336). Tegelijkertijd toonen de analyseresultaten der resten en de met behulp daarvan berekende cijfers voor de % trisaccharaat in den Bodenkörper, dat de hoeveelheid trisaccharaat in het neerslag afneemt.

De polarisatie der vloeibare phase zou moeten stijgen tot de

[1]) Bij n°. 6 werd kalkhydraat toegevoegd. De reden hiervan wordt hieronder medegedeeld. Bldz. 335 noot 1.

gelijke waarde als die der oorspronkelijke vloeistof n.l. 9.90, terwijl slechts 9.68 wordt bereikt. Deze afwijking is waarschijnlijk te wijten aan ontleding der suiker. De inhoud der fleschjes, die lang waren

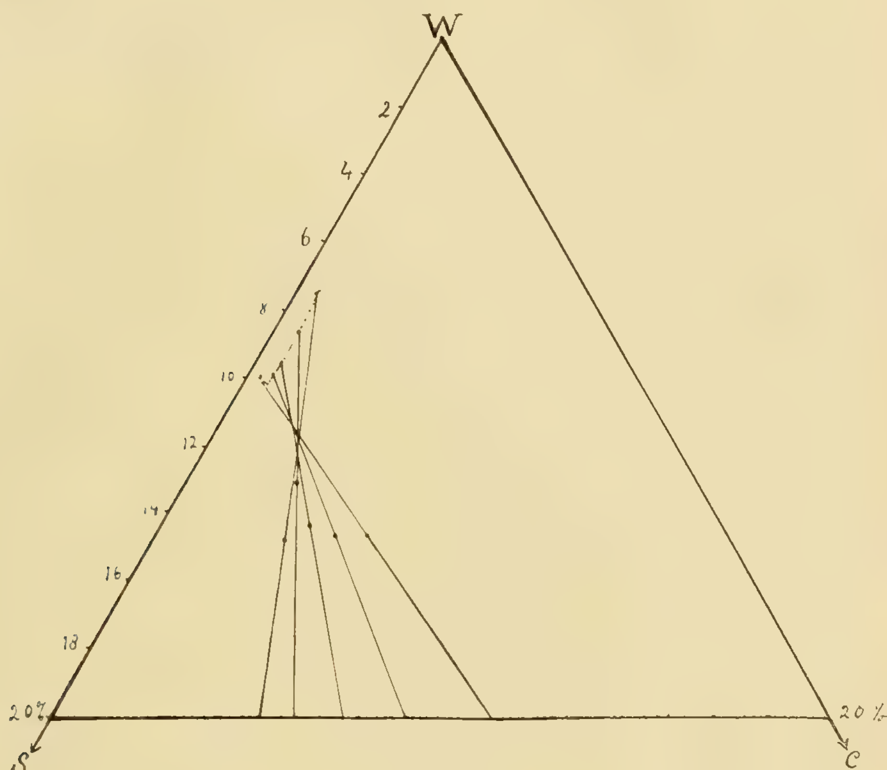


Fig. 2.

geschud, was geheel gekleurd n°. 3 gering, doch n°. 4, 5 en 6 zeer duidelijk. De lijn, die in fig. 2 de vloeibare phase met de rest verbindt, wijkt dan ook voor n°. 4 en 5 af van het snijpunt der andere.

De gedaante der gestippelde lijn in fig. 2 toont nu aan, dat de gang der ontleding grosso modo die is, welke op grond der boven gehouden beschouwing kan worden verwacht en dus de beschouwingswijze in 't algemeen op het onderzochte stelsel mag worden toegepast.

Wat de snelheid der ontleding van het saccharaat betreft, scheen het op het eerste gezicht moeilijk, daarin regelmaat te ontdekken. Bij een bepaald complex was de snelheid tamelijk regelmatig; al is het bevreemdend, dat in proef 1 en proef 2 (Tabel 2), waarbij even lang werd geschud, de ontleding zoo verschillend ver was gevorderd. Er deden zich echter sterke afwijkingen voor, wanneer andere vloeistoffen werden onderzocht. Een complex met een suikergehalte van 9.30 °/₀ en een CaO-gehalte van 2.40 °/₀ werd bij 80° geschud gedurende 5 en 8 uur en gaf de uitkomsten, in Tabel 3 vermeld.

TABEL 3.

Nummer der proef	Schud- en bezinktijd	Vloeibare phase		Rest		% trisaccharaat in den Bodenkörper
		Pol.	% CaO	Pol.	% CaO	
1	5 uur 1/2 uur	6.50	0.683	13.02	4.39	98.0
2	8 uur 1/2 uur	6.60	0.602	13.75	4.83	96.7

Zooals uit de gevonden cijfers voor de procenten trisaccharaat in den Bodenkörper blijkt, was er na 5 uur nog slechts zeer weinig en na 8 uur niet veel meer trisaccharaat ontleed.

Wij hebben echter een verschijnsel opgemerkt, dat omtrent de ontledingssnelheid eenige klaarheid verschaft. Indien de gestippelde lijn in fig. 2 werkelijk een deel is der lijn *FG* in fig. 1 en de gehouden beschouwing van toepassing is, moet men dezelfde uitkomsten verkrijgen, indien men bij de massa kalkhydraat voegt en eveneens gedurende verschillende tijden bij 80° schudt. Dit werd zoo uitgevoerd, dat met de vloeistof, waarmede de proeven van Tabel 3 waren uitgevoerd (9.30 % S en 2.40 % CaO) eenige fleschjes werden gevuld en korten tijd geschud bij 80°, in de troebele massa werd dan kalkhydraat gebracht. Vervolgens werd geschud gedurende 5 uren. De uitkomsten vermeldt Tabel 4.

TABEL 4.

Nummer der proef	Schud- en bezinktijd	Kalk-toevoeging	Vloeibare phase		Rest		% trisaccharaat in den Bodenkörper
			Pol.	% CaO	Pol.	% CaO	
1	5 uur 3/4 uur	Zonder kalk	7.40	0.620	11.40	4.70	76.7
2	5 uur 3/4 uur	met 3% $Ca(OH)_2$	8.40	0.720	—	—	—
3	5 uur 3/4 uur	met 5% $Ca(OH)_2$	9.20	0.715	—	—	—

Men ziet in de eerste plaats, dat de alkaliteit der vloeistoffen bij nagenoeg even hoog suikergehalte een weinig hooger is dan die in Tabel 2. Vervolgens vertoont zich echter het merkwaardige verschijnsel, dat de ontleding van het saccharaat door de kalktoevoeging zeer is

versneld. De waarden voor de polarisatie der vloeibare phase toonen dit duidelijk aan. Het aanwezige kalkhydraat oefent dus een versnellenden invloed uit op de ontleding van het saccharaat; en wel sterker naarmate meer kalk aanwezig is [1]. Ook andere experimenten bevestigden deze waarneming [2]).

Het gedrag der suikeroplossingen, die bij lage temperatuur met kalk zijn behandeld, en na filtratie worden verwarmd tot 80°, is nu aldus te verklaren. In de koude oplossing bevinden zich moleculen kalkhydraat, trisaccharaat en andere meer suikerhoudende saccharaten in oplossing. Bij verwarming zal nu trisaccharaat, doch ook tegelijkertijd kalkhydraat, kunnen neerslaan. Nu hebben wij opgemerkt, dat een kalkhoudende heldere oplossing zich anders gedraagt, naar gelang zij langer bij gewone temperatuur heeft gestaan. De vloeistof, waarmede de proeven werden uitgevoerd, waarop Tabel 2 betrekking heeft, was versch gemaakt, terwijl die der proeven van Tabel 3 twee weken in een gesloten flesch bij gewone temperatuur was bewaard. Het is niet onwaarschijnlijk, dat in de laatste vloeistof de hoeveelheid aanwezig saccharaat in oplossing grooter was; bij verwarming van deze werd nu behalve trisaccharaat niet of zeer weinig $Ca(OH)_2$ neergeslagen, zoodat de ontledingssnelheid van het saccharaat gering was.

De vloeistof der proeven der Tabel 2 daarentegen bevatte minder saccharaat en meer $Ca(OH)_2$ in de koude oplossing, daardoor werd bij opwarmen terstond reeds kalkhydraat mee neergeslagen, hetwelk katalytisch de ontleding van het saccharaat bevorderde.

Nog wordt dit bevestigd door vergelijking der uitkomsten in Tabel 3 en n°. 1 van Tabel 4. De proeven van Tabel 4 werden met dezelfde

---

[1]) Wij hebben nu bij de proeven, waarop Tabel 2 betrekking heeft, op dezelfde wijze in het fleschje n°. 6 vast kalkhydraat toegevoegd opdat het evenwicht sneller zou worden bereikt: daar langer schudden wegens de merkbare suikerontleding niet geraden scheen.

[2]) Dat de aanwezigheid van vast kalkhydraat op de verschijnselen bij het opwarmen van met kalk behandelde suikeroplossingen van invloed is, werd reeds door PELLET (Bull. ass. chim. **13**, 700 (1896)) medegedeeld, en werd onlangs door proeven van H. CLAASSEN (Zeitschr. d. Vereins der Deutschen Zuckerindustrie (1911) 489) bevestigd. CLAASSEN (l c. bldz. 504) merkt op: „Dass der ungelöst gebliebene Kalk eine derartige Wirkung auf den gelösten Kalk ausübt ist jedenfalls eine auffallende Erscheinung; der ungelöste Kalk wirkt hier ähnlich wie Anregekristalle in einer übersättigten Lösung desselben Stoffes, gleichzeitig aber auch zersetzend auf die Verbindung des Kalks met Zucker". CLAASSEN heeft dus het verschijnsel in principe reeds geconstateerd: het schijnt ons echter toe, dat hij er niet de volle draagwijdte van doorzag.

Bij met strontiumhydroxyde behandelde suikeroplossingen zijn verschijnselen van analogen aard bekend.

vloeistof doch een week vroeger uitgevoerd dan die van Tabel 3. De hoeveelheid trisaccharaat nu in n°. 1 van Tabel 4 neergeslagen, was geringer dan de hoeveelheid in n°. 1 en 2 van Tabel 3, zooals o.a. ook uit de polarisatie's der vloeibare phase duidelijk blijkt.

Dit brengen wij nog in verband met een ander verschijnsel, dat wij hebben opgemerkt. Wanneer men in een koude kalkhoudende heldere suikeroplossing door titratie de hoeveelheid kalk bepaalt; de oplossing daarna eenigen tijd laat staan en vervolgens weer titreert, blijkt het, dat het titer is afgenomen, terwijl de oplossing nog volkomen helder is.

Waarschijnlijk stelt zich bij koude oplossingen het innerlijk evenwicht in de vloeistof zeer langzaam in [1]), en oefent de hoeveelheid saccharaat invloed op de uitkomst der titratie. De ontleding van het saccharaat in de oplossing door verdund zuur zou dus bij gewone temperatuur niet onmiddellijk plaats hebben. Het nader onderzoek van dit verschijnsel is wel ten zeerste gewenscht, daar het van groot belang is te weten, in hoeverre de in de industrie gebruikelijke wijze van Ca O bepaling, voor zoover deze door titratie geschiedt, al dan niet juist is. Zeer waarschijnlijk geeft de titratie van een verdunde, pas afgekoelde oplossing juiste resultaten, doch de alkaliteitsbepaling in meer geconcentreerde oplossingen en sappen verdient in dit opzicht nader onderzoek. Wij stellen ons voor nog nadere aanvullende onderzoekingen omtrent de ontleding van het trisaccharaat bij 80° te verrichten. Vooral de bepaling der lijn *FG* (fig. 1) is om verschillende redenen van belang. Wij hebben deze proeven echter uitgesteld, toen ons bleek dat de toestand der koude kalkhoudende vloeistof op onze resultaten invloed oefende.

Wij zullen daarom eerst trachten voor zoover dit mogelijk zal zijn, eenige kennis op te doen omtrent den innerlijken toestand der koude kalkhoudende suikeroplossing; van den anderen kant zal wellicht het verworven inzicht in de verschijnselen bij 80° ons het onderzoek naar de toestanden bij lager temperatuur vergemakkelijken.

Uit de medegedeelde proeven (Tabel 2) blijkt, dat de definitieve evenwichtstoestand van het onderzochte complex bestond in de coëxistentie van kalkhydraat en oplossing.

In de boven geciteerde verhandeling komt CLAASSEN tot de conclusie, dat bij het opwarmen van bij lage temperatuur met kalk behandelde („verzadigde") oplossingen „stets, auch nach vielstündigem

---

[1]) Men kan dan ook, door herhaald behandelen van suikeroplossingen van gemiddelde concentratie met kalk, oplossingen van zeer hooge alkaliteit verkrijgen. Dat zulke oplossingen verzadigd zijn, kan men echter niet zeggen.

Rühren, erheblich mehr Kalk gelöst (bleibt), als sich bei der höheren Temperatur unmittelbar lösen würde". Deze conclusie schijnt ons niet gerechtvaardigd. CLAASSEN's bepalingen liepen slechts over $5^1/_2$ uur; bovendien is het uit de door hem opgegeven cijfers duidelijk, dat de alkaliteit op dat oogenblik (n.l. na $5^1/_2$ uur) nog steeds dalende was. Ons schijnt het daarentegen zeer waarschijnlijk, dat bij voldoend lang schudden (in ons geval meer dan 30 uur) de evenwichtstoestand zich zou hebben ingesteld. Daar echter zoowel de gele kleur der oplossing als de uitkomsten der analyse er op wezen, dat de suiker merkbaar begon te ontleden, lag het voor de hand voor het bepalen van den evenwichtstoestand uit te gaan van een complex, van welks phasen de samenstelling minder ver van den evenwichtstoestand verwijderd was.

In een fleschje werden 5 gram kalkhydraat en 10 gram water gebracht, verwarmd tot 100° en even gekookt, en vervolgens in den thermostaat bij 80° ± 0.2° gehangen. In dezen was tevens gebracht een fleschje, bevattende zooveel suikeroplossing van bepaalde concentratie, dat na vermenging met de 10 gram water in het andere fleschje een gewenschte suikerconcentratie (resp. van 5, 10 % enz.) ten naastebij werd verkregen. Nadat mocht worden aangenomen, dat alles op temperatuur was gekomen, werd de inhoud der fleschjes (onder zorgvuldige vermijding van afkoeling) vermengd en gedurende den gewenschten tijd geschud. De uitkomsten van de analyse der vloeibare phasen zijn vermeld in Tabel 5.

TABEL 5.

Suiker concentratie	Schudtijd 4 uren		Schudtijd 8 uren		Schudtijd 24 uren	
	Pol.	% CaO	Pol.	% CaO	Pol.	% CaO
± 5%	4.95	0.106	4.90	0.117	—	—
± 10%	9.90	0.192	9.90	0.189	9.85	0.200
± 15%	14.80	0.257	14.75	0.230	—	—
± 20%	19.55	0.350	19.50	0.358	19.60	0.359
± 25%	—	—	24.60	0.548	—	—
± 30%	29.50	1.000	29.70	1.017	—	—

De cijfers voor een 10 %ige oplossing stemmen goed overeen met die, welke CLAASSEN bij dezelfde temperatuur vond. De duur zijner

proeven was 60 minuten; blijkbaar werd daarbij het evenwicht wel iets sneller bereikt, wat aan het kalkhydraat en de geheele wijze van handelen kan worden toegeschreven. Toch scheen het ons nog eenigszins twijfelachtig, of bij CLAASSEN's proeven het evenwicht volledig was bereikt, daar na een uur het kalkgehalte der 10 en 13°/₀ige oplossingen nog steeds iets dalende, der 16.7 en 33.3°/₀ige oplossingen na dien tijd nog steeds stijgende was.

Wij hebben daarom voor twee concentraties onze bepaling 24 uren doorgezet, om zeker te zijn, dat ook na dezen tijd het kalkgehalte niet meer dalen zou.

Bij deze bepalingen werd tevens de rest onderzocht, om na te gaan, of de samenstelling ervan zou wijzen op kalkhydraat als Bodenkörper, dan wel of hier wellicht afwijkingen voorkwamen.

De uitkomsten in Tabel 6 geven aan, dat de Bodenkörper practisch alleen uit kalkhydraat bestond.

TABEL 6.

Schudtijd	Vloeibare phase		Rest		°/₀ trisaccharaat in den Bodenkörper
	Pol.	°/₀ CaO	Pol.	°/₀ CaO	
24 uren	9.85	0.200	5.43	31.21	—1.7
24 uren	19.60	0.359	10.65	33.77	—1.3

In fig. 3 zijn de cijfers der Tabel 5 (voor 8 uren schudtijd) in een graphische voorstelling uitgezet, en door de lijn *a n* vereenigd.

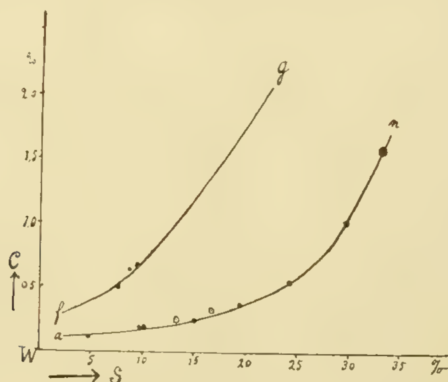


Fig. 3.

De waarden, welke CLAASSEN vond (voor 60 minuten roertijd) zijn daarin voorgesteld door de omcirkelde punten.

De lijn *an* (fig. 3) is een gedeelte der lijn *AN* in fig. 1.

In de figuur 3 is tevens geteekend een lijn *fg*, (overeenstemmend met de lijn *FG* in fig. 1), waarvan nog slechts enkele punten zijn bepaald (Tabel 2), doch die waarschijnlijk een dergelijk beloop zal hebben, als in de figuur is aangegeven.

De lijn *an* (fig. 3) (resp. de cijfers der Tabel 5) geeft weer de stabiele samenstelling der vloeistoffen, welke met vast kalkhydraat coëxisteeren; zij vormt tevens de onderste grens voor de „oplosbaarheid van kalk in suikeroplossingen" van verschillende concentratie bij 80°. De lijn *fg* geeft de samenstelling aan der vloeistoffen, die met kalkhydraat en trisaccharaat in phasenevenwicht coëxisteeren; deze lijn vormt de bovenste grens voor de „oplosbaarheid van kalk in suikeroplossingen" van verschillende concentratie bij 80°.

Wij willen ten slotte het bovenbehandelde toepassen op eenige bekende feiten en gegevens: Terwijl men, uitgaande van suikeroplossingen en kalk, langs verschillende wegen op den duur denzelfden evenwichtstoestand zal bereiken, is practisch de oplosbaarheid van kalk in suikeroplossingen afhankelijk van 1° den aard der toegevoegde kalk, 2° van de wijze van toevoeging en de temperaturen, welke het mengsel gehad heeft, 3° van de hoeveelheid der kalk en den duur der inwerking.

1°. Lost men bij 80° kalk in suikeroplossingen op, dan zal (bij niet te hooge suikerconcentratie) geen trisaccharaat worden neergeslagen (zie hieronder Tabel 7), doch in de oplossing zal steeds eene zekere hoeveelheid saccharaat worden gevormd en wel voor suikerconcentraties beneden ± 15 °/₀ [1]) bijna altijd meer dan met het definitieve reactie-evenwicht in overeenstemming is. Er vormt zich in oplossing meer saccharaat, naarmate in de toegevoegde kalk meer niet-gehydrateerd calciumoxyde aanwezig is. Dit laatste nu is niet alleen in ongebluschte kalk, maar ook in zoogenaamd kalkhydraat en zelfs in kalkmelk nog aanwezig, zoodat men bijzondere voorzorgen moet nemen om het volledig te hydrateeren [2]). Bepaalt men nu het kalkgehalte van suikeroplossingen, die behandeld zijn met kalk van verschillend CaO-gehalte (ongebluschte kalk, „kalkhydraat" kalkmelk enz.) dan stelt zich bij niet te lage temperatuur (b.v. 80°) betrekkelijk snel een phasenevenwicht in; terwijl het reactie-evenwicht zich zóó langzaam instelt, dat de samenstelling der vloeistof binnen

[1]) Deze grens van ± 15 °/₀ leid ik af uit de cijfers, welke Claassen l.c. gevonden heeft.

[2]) Zie hierboven en in Claassens verhandeling.

den duur der proef, (of in het bedrijf: binnen den tijd der inwerking) als constant kan worden beschouwd.

2°. Voegt men de kalk bij lager temperatuur toe, of heeft tijdelijk afkoeling van het mengsel plaats gehad, dan zal ook daardoor bij opwarmen tot 80° meer kalk in oplossing zijn, dan met den evenwichtstoestand overeenstemt.

Was de temperatuur eerst aanmerkelijk lager, dan zal bij 80° trisaccharaat neerslaan en wel meer, naar gelang de temperatuur lager is geweest, naar gelang de toegevoegde kalk meer niet-gehydrateerd calciumoxyde bevatte en de toevoeging van ongebluschte kalk voorzichtiger, dus met vermijding van plaatselijke verhitting plaats had. Ook hier zal het reactie-evenwicht in de vloeistof zich slechts langzaam veranderen, zoodat het aanwezige phasenevenwicht stabiel schijnt te zijn. Is trisaccharaat neergeslagen, dan vindt men een kalkgehalte der vloeistof, overeenkomende met een punt van *fg* in fig. 3.

3°. Theoretisch zal de duur der inwerking zijn invloed doen gelden tot het definitieve evenwicht zich heeft ingesteld. Practisch heeft echter, (zooals onder 1° en 2° werd aangenomen) de duur der inwerking slechts invloed, tot het phasenevenwicht zich heeft ingesteld. Dit geldt echter slechts, indien niet groote hoeveelheden vast kalkhydraat aanwezig zijn. Deze bevorderen bij hooger temperatuur en niet te hooge suikerconcentratie de instelling van het reactie-evenwicht zoozeer, dat dit laatste ook bij korten duur der proef zijn invloed zal doen gelden. CLAASSENS proeven leveren een goede illustratie van het gezegde. Hij vond [1]), dat de oplosbaarheid bij gebruik van kalkmelk „zunächst mit der Menge des angewandten Kalkes steigt, und bei niedrigen Temperaturen stärker als bei höheren. Von 2—2½ % Kalkzusatz ab bleibt die Menge des gelösten Kalkes ungefähr gleich oder sinkt bei hohen Temperaturen und 10 % Trockenkalkzusatz sogar etwas".

De duur der betreffende proeven was 60 minuten. Dat bij lagere temperatuur de oplosbaarheid met de hoeveelheid toegevoegde kalk stijgt, is daaraan te danken dat het phasenevenwicht gedurenden den tijd der proef niet werd bereikt, wat naar onze meening door andere proeven van CLAASSENS (l.c. bldz. 499) nog wordt bevestigd; dat echter bij hoogere temperaturen een groote overmaat (10 %) kalk de oplosbaarheid deed verminderen, komt daardoor, dat het reactie-evenwicht zijn invloed deed gelden.

De invloed van den duur der inwerking is dus practisch bij 80° afhankelijk van de hoeveelheid kalk, en wel zal voor niet hooge

---

[1]) l.c. bldz. 496.

suikerconcentraties een groote overmaat bij deze temperatuur de „oplosbaarheid" met den duur geringer doen worden.

In den ontledenden invloed van een groote overmaat kalk schijnt ons de verklaring te moeten worden gezocht van het in de suikertechniek bekende feit, dat in vele gevallen een slecht filtreeren van het met koolzuur behandelde mengsel kan worden verholpen, door tevoren meer kalk toe te voegen. Men zegt gewoonlijk, dat de overmaat kalk de afgefiltreerde massa meer poreus maakt, doch deze mechanische verklaring scheen ons steeds eenigszins gezocht.

De oorzaak zal o.i. wel hierin moeten worden gezocht, dat de groote overmaat kalk ontledend inwerkt op geringe hoeveelheden eventueel gevormd trisaccharaat, of op andere gelatineuze verbindingen van kalk, suiker en aanwezige niet-suikers.

Ten slotte moge nog het volgende experiment vermelding vinden. Om door middel der restmethode te constateeren, of bij de in de techniek gebruikelijke wijze van kalktoevoeging kalksaccharaat wordt neergeslagen, werd een 15 %ige suikeroplossing in een thermostaat op 80° gehouden, in een vat, waarin een zeefje van kopergaas mechanisch werd op en neer bewogen. Op het zeefje werd gebracht 2½ % (der vloeistof) ongebluschte kalk in den vorm van grove korrels. Na 20 minuten was de kalk geheel in de vloeistof gesuspendeerd (gebluscht). Vervolgens liet men bezinken, waarna met een pipet met een er aan bevestigd wattenfiltertje een weinig vloeistof werd afgezogen. De overige vloeistof werd afgegoten, zoodat de rest achterbleef. Dezelfde proef werd herhaald met fijne ongebluschte kalk,

TABEL 7.

Temperatuur	Soort kalk en wijze van toevoeging	Tijd benoodigd voor het blusschen der kalk	Vloeibare phase		Rest		% trisaccharaat in den Bödenkörper
			Pol.	% CaO	Pol.	% CaO	
80°	2½% grove kalk tegelijk ingebracht	20 minuten	15.8[1]	0.52	11.0	23.7	0.4
80°	2½% fijne kalk voorzichtig ingebracht	20 minuten	15.0	0.61	10.8	21.3	—0.5
50°	2½% grove kalk tegelijk ingebracht	2½ uur	13.0	1.55[2]	12.0	22.0	16.0
50°	2½% fijne kalk voorzichtig ingebracht	20 minuten	12.8	1.00[2]	11.8	22.2	15.8

[1] Bij de eerste proef was water verdampt; bij de volgende werd dit vermeden.
[2] De vloeistof werd een weinig troebel afgefiltreerd.

die zeer voorzichtig in kleine hoeveelheden op het zeefje werd gebracht.

Zooals men in de Tabel 7 ziet, had zich geen trisaccharaat neergeslagen; zoodat op deze wijze nog eens bevestigd is, dat bij de gebruikelijke wijze van kalktoevoeging in de industrie bij 80° geen trisaccharaat wordt neergeslagen. A fortiori zal het dus ook bij gebruik van kalkmelk niet het geval zijn. Dat dit echter slechts geldt voor hoogere temperaturen en men bij lagere temperaturen voorzichtig moet zijn, bleek bij uitvoering derzelfde proeven bij 50° (met een 13 $^0/_0$ige suikeroplossing). De vloeistof kon hierbij, ook na langen bezinktijd, niet helder worden afgefiltreerd, zoodat het CaO-gehalte der vloeistoffen te hoog is gevonden, doch dit heeft weinig invloed in de berekening van het percentage saccharaat in den Bodenkörper. De uitkomsten (Tabel 7) wijzen op een vrij belangrijk saccharaat-neerslag.

Samenvatting.

Na eenige opmerkingen over de experimenteerwijze der industrie werd geconcludeerd, dat in vele gevallen een niet te eng opgevat, meer wetenschappelijk onderzoek van de niet-opgeloste vragen noodzakelijk is.

Vervolgens werd op phasentheoretische gronden eene uiteenzetting gegeven van het theoretisch te verwachten verband der verschijnselen bij kalk en kalkhoudende suikeroplossingen.

Daarna werden de experimenten medegedeeld over de ontleding van het trisaccharaat en de ligging der eutektische lijn bij 80°; en die, welke dienden ter bepaling van de evenwichtslijn. (Oplosbaarheid van $Ca(OH)_2$ in suikeroplossingen bij 80°).

Ten slotte werd het medegedeelde op eenige bekende waarnemingen en feiten toegepast.

Natuurkunde. De Heer VAN DER WAALS biedt een mededeeling aan van den Heer J. D. VAN DER WAALS Jr.: „*Energie en massa*”.

(Mede aangeboden door den Heer P. ZEEMAN).

§ 1. *Inleiding.* In de klassieke mechanica, waarin de massa der lichamen als constant wordt beschouwd, en waarin *kracht* wordt gedefinieerd als de tijdafgeleide van de hoeveelheid van beweging, zijn de wet van behoud van hoeveelheid van beweging, de wet actie is gelijk aan reactie, en de wet der eenparige beweging van het zwaartepunt van een geïsoleerd stelsel drie verschillende uitdrukkingen voor één en dezelfde natuurwet. Volgens vele tegenwoordige natuur-

kundigen is dat niet het geval. Veelal neemt men aan, dat de wet van behoud van bewegingsmoment wèl vervuld is. Daartoe is het noodig dit begrip uit te breiden en ook in het electromagnetisch veld een zeker bewegingsmoment aan te nemen. Aangaande de wet actie = reactie echter zegt men veelal, dat zij niet vervuld is. Het is gemakkelijk ook het krachtsbegrip zoo uit te breiden, dat er aan deze wet wèl voldaan is. Daartoe is het slechts noodzakelijk ook de tijdafgeleide der in het electromagnetisch veld zetelende hoeveelheid van beweging als kracht op te vatten.

Hiertegen wordt als bezwaar aangevoerd, dat wij den aether als stilstaande moeten denken en dat het dus geen zin heeft van een kracht te spreken die erop wordt uitgeoefend. Maar indien wij aan dien stilstaanden aether wel een bewegingsmoment toekennen, kunnen wij er toch evengoed een kracht op laten werken. Beter is echter deze uitdrukkingen te vermijden en het bewegingsmoment aan de electromagnetische energie toe te kennen, en ook de kracht als op die energie uitgeoefend op te vatten. Zoo kent men ook de entropie niet aan de ledige ruimte of aan den aether, maar aan de stralingsenergie toe.

Ten slotte zijn dit eigenlijk woordkwesties. Belangrijker is de vraag, of ook aan de eenparigheid der zwaartepuntsbeweging is voldaan. Het is duidelijk, dat men tot een systeem kan komen, waarbij er aan voldaan wordt, wanneer men zich voorstelt, dat het electromagnetisch bewegingsmoment ook aan een massa toekomt, die in beweging verkeert. Wil men dit denkbeeld nader uitwerken, dan blijken twee opvattingen mogelijk te zijn. Wij zullen ons als voorbeeld een stilstaand lichaam denken met massa M, dat door een parallellen stralenbundel getroffen wordt. Die bundel vertegenwoordigt een zeker bewegingsmoment, dat wij door $m\,c$ zullen voorstellen, daar de straling zich met lichtsnelheid voortplant. Wordt die bundel door het lichaam geabsorbeerd, dan moet het totale bewegingsmoment constant blijven. De eene mogelijke opvatting is nu die van POINCARÉ [1]), die zich voorstelt, dat de massa M met een snelheid v in beweging komt, zóó dat er voldaan wordt aan de vergelijking $Mv = mc$. Om nu echter de zwaartepuntssnelheid constant te houden was POINCARÉ genoodzaakt aan te nemen, dat de massa m tot rust werd gebracht en niet vernietigd werd, maar stil bleef staan daar ter plaatse waar de energie door het lichaam was geabsorbeerd, terwijl het lichaam zich voortbewoog. Zooals POINCARÉ zelf opmerkt, is een physische beteekenis aan deze theorie niet te hechten.

---

[1]) H. POINCARÉ. Livre Jubilaire dédié à H. A. LORENTZ p. 252 Anno 1900.

De andere mogelijke opvatting is geopperd door schrijver dezes eveneens in 1900 in een mondeling debat met Prof. KORTEWEG bij de verdediging zijner stellingen bij zijn promotie. Deze opvatting bestaat daarin, dat men zich voorstelt, dat de massa m met het lichaam zou meebewegen. Dit zou dan een snelheid v' verkrijgen, zoodanig dat $(M+m)\,v' = mc$. Deze opvatting sluit een hypothese in met een zeer bepaalde physische beteekenis, namelijk dat de massa der lichamen met hun energie toe- of afneemt. Daar er echter in 1900 nog niet veel aanleiding scheen te zijn om aan de constantheid der massa der lichamen te twijfelen, heeft schrijver toen gemeend deze hypothese, en daarmede de constantheid der zwaartepuntsbeweging en de wet actie = reactie, te moeten verwerpen.

Sedert dien tijd heeft echter reeds de electronentheorie aan de constantheid der massa doen twijfelen en heeft bovendien EINSTEIN [1]) in bijzondere gevallen aangetoond, dat het door LORENTZ opgestelde relativiteitsbeginsel eischt, dat aan de lichamen een massa wordt toegekend, die met den energie-inhoud verandert. Het scheen daarom wenschelijk het in 1900 opgegeven denkbeeld weder op te vatten en aan de energie massa toe te kennen en wèl, zoowel in overeenstemming met POINCARÉ [2]) wanneer zij zich in het electromagnetisch veld, als in overeenstemming met EINSTEIN, wanneer zij zich in de ponderabele lichamen bevindt. Toen ik daarmede reeds vrij ver gevorderd was publiceerde LAUE [3]) zijn algemeene en stelselmatige theorie voor het tweede geval. Ofschoon onze resultaten gedeeltelijk samenvallen kunnen onderstaande beschouwingen, waarbij van een ander uitgangspunt wordt uitgegaan misschien van waarde zijn.

§ 2. Allereerst is uit de formules:

$$\text{Energiestroom} = \mathfrak{S}$$

$$\text{Bewegingsmoment} = \frac{1}{c^2}\,\mathfrak{S}$$

af te leiden, dat de massa van een energie-hoeveelheid ε gelijk aan $\frac{1}{c^2}\,\varepsilon$ moet genomen worden. De snelheid, die deze massa in het

[1]) A. EINSTEIN. Ann. d. Phys. XVIII p. 639. Anno 1905; XXIII p. 371. Anno 1907. Verg. ook G. NORDSTRÖM en M. ABRAHAM Phys. Zeitschr. 10 en 11 (1909 en 1910) en H. A. LORENTZ. Deze Verslagen XX p. 37. Anno 1911.

[2]) H. POINCARÉ l. c. Verg. ook A. EINSTEIN. Ann. d. Phys. XX p. 627. Anno 1906 en M. PLANCK. Ann. d. Phys. XXVI p. 1. Anno 1908 en Phys. Zeitschr. 9 p. 828. Anno 1908.

[3]) M. LAUE. „Das Relativitätsprinzip." Heft 38 van de reeks Die „Wissenschaft" Braunschweig. VIEWEG en SOHN 1911. Ook in Ann. d. Phys. XXXV p. 524. Anno 1911.

electromagnetisch veld bezit, kan dan $\mathfrak{w} = \frac{\mathfrak{S}}{W}$ genomen worden, waarin $W = \frac{1}{2}(\mathfrak{E}^2 + \mathfrak{H}^2)$ de energie-dichtheid voorstelt. Ik zeg *kan* genomen worden, want het is ook mogelijk een andere onderstelling in te voeren, nl. dat op hetzelfde punt verschillende energie-hoeveelheden, die zich met verschillende snelheid bewegen, aanwezig zijn. De beschouwingen van § 5 verhoogen de waarschijnlijkheid eener dergelijke veronderstelling.

Zoo ligt het voor de hand aan te nemen, dat, als een lichtgolf door een electrostatisch veld zich voortplant, de snelheid c der lichtenergie ongewijzigd blijft, terwijl er andere energie aanwezig is, die met andere snelheid beweegt of stilstaat. Welke onderstelling men maakt is echter onverschillig, mits men ervoor zorgt, dat aan de vergelijking $\Sigma W_r \mathfrak{w}_r = \mathfrak{S}$ voldaan is, wanneer W_r de dichtheid van een bepaalde energie-hoeveelheid, $\mathfrak{w}_r$ de snelheid, waarmee zij zich beweegt, voorstelt. De hoeveelheid van beweging krijgt dan vanzelf het juiste bedrag. Voor de eenvoudigheid zal ik in het vervolg aannemen, dat alle electromagnetische energie, die op een bepaald punt aanwezig is dezelfde snelheid bezit.

Ik wil er op opmerkzaam maken, dat onze opvatting meebrengt, dat de snelheid van een lichtgolf niet gewijzigd wordt, wanneer deze zich voortplant in een ruimte, waarin een electrisch en een magnetisch veld onderling loodrecht en loodrecht op de voortplantingsrichting van den straal, zijn aangebracht. $\mathfrak{S}$ wordt door deze velden wel gewijzigd, maar W evenzeer. Een poging om de snelheid, die de statische velden veroorzaken, door meevoering der lichtgolf te constateeren kan geen succes hebben.

Verder is het van belang op te merken, dat de maximale waarde welke $\mathfrak{w}$ kan aannemen c is. Deze waarde wordt bereikt, als $\mathfrak{E}$ en $\mathfrak{H}$ gelijk zijn en loodrecht op elkaar staan. In alle andere gevallen is $\mathfrak{w}$ kleiner dan c.

Ten slotte wijs ik er op, dat volgens deze beschouwingen de essentieele eigenschap der massa wordt dat mv = hoeveelheid van beweging. Dat massa, wanneer zij beweegt ook kinetische energie vertegenwoordigt, moeten wij niet als essentieel beschouwen. Het is zelfs niet algemeen waar. Straalt een lichaam naar alle richtingen energie uit, dan komt de energie (en dus ook massa) die aanvankelijk in rust was, in beweging. Zij krijgt daarbij echter niet meerdere energie, maar de energiehoeveelheid is constant. Van kinetische energie is bij deze beweging dus geen sprake. [1]) Dat een bewegend

[1]) Dit is trouwens reeds door LAUE l.c. opgemerkt.

lichaam kinetische energie vertoont, is dus als secundair verschijnsel op te vatten. Niet alleen een beweging der energie (massa), maar een vermeerdering der energie is hierbij in het spel. Zoo wordt aan de electrostatische energie van een geladen geleider, wanneer deze in beweging komt, magnetische energie toegevoegd, en iets soortgelijks zal in andere gevallen, waarin kinetische energie optreedt, het geval moeten zijn. [1])

De vraag kan nu gesteld worden, welke krachten wij moeten aannemen, dat op de electromagnetische energie werken. Daartoe zullen wij uitgaan van de bekende vergelijking:

$$-\Delta V\, Div.\, p_x = \frac{d(\varrho \Delta V.\, \mathfrak{v}_x)}{dt} + \Delta V \frac{1}{c^2}\frac{\partial \mathfrak{S}_x}{\partial t} \quad . \; . \; . \quad (1)\,[2])$$

Hierin stelt ΔV een volume-element voor, ϱ de dichtheid van materieele massa, $\mathfrak{v}$ de snelheid daarvan en $\mathfrak{S}$ den straalvector. $\frac{\partial}{\partial t}$ geeft een partieele differentiatie naar den tijd aan, waarbij de coördinaten constant worden gehouden, terwijl

$$\frac{d}{dt} = \frac{\partial}{\partial t} + \mathfrak{v}_x \frac{\partial}{\partial x} + \mathfrak{v}_y \frac{\partial}{\partial y} + \mathfrak{v}_z \frac{\partial}{\partial z}$$

eindelijk is

$$Div.\, p_x = \frac{\partial p_{xx}}{\partial x} + \frac{\partial p_{xy}}{\partial y} + \frac{\partial p_{xz}}{\partial z}$$

$$p_{xx} = \tfrac{1}{2}(\mathfrak{E}^2 + \mathfrak{H}^2) - \mathfrak{E}^2_x - \mathfrak{H}^2_x$$

$$p_{xy} = -(\mathfrak{E}_x \mathfrak{E}_y + \mathfrak{H}_x \mathfrak{H}_y)$$

$$p_{xz} = -(\mathfrak{E}_x \mathfrak{E}_z + \mathfrak{H}_x \mathfrak{H}_z).$$

Uit deze vergelijking wordt gewoonlijk afgeleid, dat $\frac{1}{c^2}\mathfrak{S}$ als hoeveelheid van beweging beschouwd kan worden.

Wil men nu krachten invoeren, die op de mediumenergie werken, dan zal men het rechter lid zoo moeten omvormen, dat in plaats van het differentiaalquotient met $\frac{\partial}{\partial t}$ een differentiaalquotient met $\frac{d'}{dt} = \frac{\partial}{\partial t} + \mathfrak{w}_x \frac{\partial}{\partial_x} + \mathfrak{w}_y \frac{\partial}{\partial_y} + \mathfrak{w}_z \frac{\partial}{\partial_z}$ optreedt. Dit kan als volgt geschieden. Wij stellen

---

[1]) Wel verre van het bestaan van den aether te ontkennen, zou ik alle traagheid tot werking van het medium willen terugbrengen. Verg. Phys. Zeitschr. 1911. p. 600—603.

[2]) In overeenstemming met LAUE wordt een druk door een positieve waarde van p_{xx} aangeduid.

$$\frac{1}{c^2}\mathfrak{S} = \varrho'\mathfrak{w}$$

dan kunnen wij vergelijking (1) schrijven:

$$-\Delta V \, Div \, p_x = \frac{d(\varrho \mathfrak{v}_x \Delta V)}{dt} + \frac{d'(\varrho' \mathfrak{w}_x \Delta V)}{d't} -$$

$$- \varrho' \mathfrak{w}_x \frac{d' \Delta V}{d't} - \Delta V \left(\mathfrak{w}_x \frac{\partial \varrho' \mathfrak{w}_x}{\partial x} + \mathfrak{w}_y \frac{\partial \varrho' \mathfrak{w}_x}{\partial y} + \mathfrak{w}_z \frac{\partial \varrho' \mathfrak{w}_x}{\partial z} \right);$$

stellen wij nu

$$p'_{xx} = \varrho' \mathfrak{w}_x^2 = \frac{\mathfrak{S}_x^2}{c^4 \varrho'} = \frac{\mathfrak{S}_x^2}{c^2 W}$$

$$p'_{xy} = \varrho' \mathfrak{w}_x \mathfrak{w}_y = \frac{\mathfrak{S}_x \mathfrak{S}_y}{c^4 \varrho'} = \frac{\mathfrak{S}_x \mathfrak{S}_y}{c^2 W}$$

$$p'_{xz} = \varrho' \mathfrak{w}_x \mathfrak{w}_z = \frac{\mathfrak{S}_x \mathfrak{S}_z}{c^4 \varrho'} = \frac{\mathfrak{S}_x \mathfrak{S}_z}{c^2 W}$$

en $p - p' = t$ (d. w. z. $p_{xx} - p'_{xx} = t_{xx}$ enz.) en tellen wij bij beide leden $\Delta V \, Div \, p'_x$ op, dan neemt de vergelijking de volgende gedaante aan:

$$-\Delta V \, Div \, t_x = \frac{d(\varrho \mathfrak{v}_x \Delta V)}{dt} + \frac{d'(\varrho' \mathfrak{w}_x \Delta V)}{d't} -$$

$$- \varrho' \mathfrak{w}_x \frac{d' \Delta V}{d't} + \varrho' \mathfrak{w}_x \Delta V \, Div \, \mathfrak{w}.$$

Nu is echter $\frac{d' \Delta V}{d't} = \Delta V \, Div \, \mathfrak{w}$, zoodat de laatste twee termen tegen elkander wegvallen. Zoo krijgt men een vergelijking, waarvan het linker lid kan worden opgevat als de kracht, die door spanningen t wordt uitgeoefend op den inhoud van het volume-element ΔV, terwijl het rechter lid de toename van bewegingsmoment van de massa's $\varrho \Delta V$ en $\varrho' \Delta V$ voorstelt.

Zoo komt men er toe een spanningstoestand, die door de grootheden t bepaald wordt in het medium aan te nemen. In het electrostatisch en in het zuiver magnetisch veld gaan deze uitdrukkingen over in de bekende MAXWELL'sche spanningen. Maar in het algemeen wijken zij ervan af. Bij een vlakke lichtgolf bijvoorbeeld wordt de spanning in de voortplantingsrichting nul. Op het eerste gezicht kan dit bevreemden, daar de stralingsdruk uit de MAXWELL'sche spanningen is voorspeld, en het den schijn heeft, alsof men door in dit geval $t_{xx} = 0$ te stellen ook het bestaan van den lichtdruk zou ontkennen. Toch is dit niet het geval. Immers behalve uit de spanningen wordt de lichtdruk dikwijls berekend uit de hoeveelheid van bewe-

ging van het stralingsveld. Eigenlijk zijn deze twee verklaringswijzen met elkaar in strijd; of althans is een van de twee overtollig. Indien zoowel de spanning in het medium bestond, als de hoeveelheid van beweging zou men hun effect moeten optellen, waardoor men het dubbele bedrag voor den stralingsdruk zou vinden.

Bij de hier voorgestelde waarde der spanningen bestaat dat bezwaar niet. Volgens haar moet de kracht, die op een lichaam wordt uitgeoefend òf door de spanning, òf door het bewegingsmoment van het medium worden verklaard. En waar beide aanwezig zijn moet hun effect worden opgeteld. Wanneer een lichtstraal tegen een volmaakten spiegel wordt teruggekaatst, is trouwens in den straal wel geen longitudinale spanning, maar op het oppervlak, waar de tangentieele component van $\mathfrak{E}$ steeds nul is, treedt wel degelijk een spanning op, die rekenschap van den stralingsdruk geeft. De werking van een lichtstraal wordt zoo geheel analoog aan die van een waterstraal, die tegen een vlak wordt gespoten en er tegen terugkaatst: in den straal behoeft geen druk te bestaan, op het oppervlak, waar het water terugkaatst, zal wèl een druk aanwezig zijn.

De spanningen t, die wij invoerden zijn dus geheel analoog aan elastische spanningen in lichamen, de MAXWELL'sche spanningen daarentegen zijn analoog aan wat LAUE *absolute* spanningen noemt, die door hun *Div.* de verandering van bewegingsmoment in een *stilstaand* ruimte-element bepalen. Deze verandering wordt, zooals bekend is, door twee oorzaken teweeggebracht, 1e door de werking der spanningen t, 2e door transport van bewegingsmoment door de begrenzingsvlakken van het ruimte-element.

Als resultaat van onze algemeene beschouwingen kunnen wij opmerken, dat wij weliswaar het bestaan van lichamen met constante massa ontkennen en daardoor van de klassieke mechanica afwijken, maar dat aan den anderen kant de energiewet ons waarborgt dat de som van alle massa's constant blijft, zoodat het eenige verschil is, dat wij aannemen, dat de massa met de energie van het eene lichaam op het andere overgaat. Bovendien hebben wij de wet actie = reactie en die der constante zwaartepuntsbeweging weer aangenomen. Vergelijken wij hiermee de oudere electronentheorie, waarin de totale massa een veranderlijke grootheid was, dan blijken wij ons door onze onderstellingen geenszins verder van de klassieke mechanica te verwijderen, maar veeleer ertoe terug te keeren.

§ 3. Gaan wij het bijzondere geval na van een lichaam, dat door een kracht $\mathfrak{K}$ in beweging wordt gebracht, dan zullen wij aannemen

$$\frac{dm}{dt}=\frac{1}{c^2}\mathfrak{v}\mathfrak{K} \text{ en } \mathfrak{K}=m\frac{d\mathfrak{v}}{dt}+\mathfrak{v}\frac{dm}{dt}$$

waaruit volgt

$$\frac{dm}{m}=\frac{\frac{1}{c^2}\mathfrak{v}d\mathfrak{v}}{1-\frac{\mathfrak{v}^2}{c^2}}$$

of

$$l(m)=-\tfrac{1}{2}l\left(1-\frac{\mathfrak{v}^2}{c^2}\right)+C.$$

Schrijft men voor de integratieconstante $l(m_0)$, dan vindt men:

$$m=\frac{m_0}{\sqrt{1-\frac{\mathfrak{v}^2}{c^2}}} \quad \ldots \ldots \ldots \quad (2)$$

Zoo vindt men dus zonder van de relativiteitstheorie gebruik te maken de bekende uitdrukking, die LORENTZ [1]) op grond van de door hem opgestelde relativiteitstheorie heeft afgeleid. Het kan misschien bevreemden, dat wij haar hier vinden zonder de LORENTZ-contractie te hebben ingevoerd, terwijl LORENTZ haar heeft afgeleid voor lichamen, welke die contractie wèl ondergaan. Om dit feit te verklaren moeten wij opmerken, dat bovenstaande afleiding altijd geldt, wanneer de arbeid van de kracht $\mathfrak{K}$ de eenige energieverandering van het lichaam vertegenwoordigt, en dit is het geval, 1ste wanneer het lichaam onveranderlijke gedaante heeft, 2de wanneer het lichaam de LORENTZ-contractie ondergaat volgens de relativiteitstheorie. Immers volgens deze theorie is, als een lichaam beweegt, de gecontraheerde vorm de evenwichtsvorm. Een virtueele vormverandering vereischt dus geen arbeid, en wanneer een lichaam quasistationair versneld wordt, wordt er geen arbeid voor de vormverandering besteed. Denkt men bijvoorbeeld een electrisch geladen lichaam, dan zal de negatieve arbeid, die bij contractie door de electrische krachten wordt verricht door positieven arbeid van andere krachten (die wij elastische krachten zullen noemen) worden gecompenseerd.

Deze opmerking werpt een nieuw licht op de beteekenis der bekende proeven van KAUFMANN (BUCHERER, HUPKA). Deze proeven zijn uitgevoerd met het doel om uit te maken of de electronen bij hun beweging deformeeren. Wij zien hier echter, dat, ook wanneer de juistheid van vergelijking (2) door dergelijke proeven bevestigd wordt, hierdoor geenszins het bestaan der deformatie wordt bewezen. Wat

---

[1]) H. A. LORENTZ. Deze Verslagen p. 998 Anno 1904.

werkelijk door deze proeven kan worden beslist, is de vraag, of wij terecht aan de energie massa hebben toegekend.

Om vergelijking (2) af te leiden hebben wij alleen aangenomen, dat de massa*toename* gelijk is aan $\frac{1}{c^2}$ gedeelte van de energie*toename*. De vraag kan nu gesteld worden of ook $m_0 = \frac{1}{c^2}\varepsilon_0$ (ε_0 = energie van het lichaam wanneer het stilstaat). In het bijzonder zullen wij deze vraag stellen voor electronen met oppervlakte lading. Letten wij hierbij alleen op de electromagnetische hoeveelheden energie en bewegingsmoment, dan vinden wij daarvoor respectievelijk

$$\varepsilon' = \frac{c^2 + \frac{1}{3}v^2}{c^2\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}}\varepsilon'_0 \quad \text{en} \quad \mathfrak{G}' = \frac{4}{3}\frac{v}{c^2\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}}\varepsilon'_0$$

waarin ε'_0 de electrostatische energie van het stilstaande electron voorstelt. Hierdoor wordt dus niet voldaan aan de formules

$$\varepsilon = \frac{\varepsilon_0}{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}} \quad \text{en} \quad \mathfrak{G} = \frac{1}{c^2}\varepsilon v.$$

Maar daarmee is nog niet gezegd, dat er aan deze formules niet voldaan zou zijn, indien men in plaats van ε' en $\mathfrak{G}'$ de totale energie en hoeveelheid van beweging invoerde. Het is n.l. bekend, dat een electron, behalve zijn electromagnetische energie noodzakelijk nog andere (elastische) energie[1]) bezit. Reeds wegens deze meerdere energie moet ook de massa, en daarom ook $\mathfrak{G}'$ met een (en wel een positieven) term vermeerderd worden. Maar er is een andere reden waarom $\mathfrak{G}'$ met een zeker bedrag verminderd moet worden om de totale waarde van het bewegingsmoment te vinden. In het lichaam van het electron bestaat n.l. een hoeveelheid van beweging, waarvan de richting aan de bewegingsrichting tegengesteld is. Letten wij toch op den straalvector, dan vinden wij, dat hij aan de bij de beweging vooraangaande helft van het electron naar binnen, bij de achterhelft van het electron naar buiten is gericht; *in* het electron is hij nul. Opdat de energie continu door de ruimte bewege is echter noodzakelijk, dat er *in* het electron een energiestroom (en dus ook een hoeveelheid van beweging) van de voorhelft naar de achterhelft plaats vindt. Dit energietransport wordt door de arbeid der elastische

---

[1]) Verg. o.a. H. A. LORENTZ. The theory of electrons p. 113 en 114, waar ook de opmerkingen van POINCARÉ en ABRAHAM hieromtrent besproken worden.

krachten te weeg gebracht. Immers er bestaat in het electron een spanning, die steeds door een energietransport tegen de beweging in begeleid wordt, evenals een drukking met een transport van energie in de bewegingsrichting gepaard gaat. En volgens onze onderstelling gaat deze energiestroom met een hoeveelheid van beweging gepaard.

Wij zien dus dat $\mathfrak{G}'$ en ε' nog met verschillende, voorloopig onbekende bedragen vermeerderd en verminderd moeten worden om het totale bewegingsmoment en de totale energie van het electron op te leveren. Of er inderdaad aan de formule $m_0 = \frac{\varepsilon_0}{c^2}$ voldaan wordt, is dus niet uit te maken. Het is zelfs niet zeker of deze vraag wel beteekenis heeft. In de mechanica wordt de energie toch slechts bepaald op een constante na. En nu kan bij sommige energiesoorten wel geen redelijke twijfel bestaan aangaande het absolute bedrag, zooals bij kinetische en electrische en magnetische energie; maar het is niet zeker of het steeds mogelijk is een goede keuze voor de energieconstante te vinden. Wij moeten er ons dus mee tevreden stellen, dat het zeker ook niet mogelijk is, de onjuistheid der formule aan te toonen.

De verklaring, welke wij hier van de verhouding van energie, bewegingsmoment en massa van lichamen geven, is een andere als die van EINSTEIN [1]), die aanneemt, dat de energie van een bewegend lichaam verandert, als men een stel elkaar opheffende krachten aanbrengt, die nòch aan den bewegingstoestand nòch aan de gedaante iets veranderen en die van een met het lichaam mee bewegend assenstelsel uit beoordeeld, dan ook geen arbeid verrichten. Volgens LORENTZ [2]) treedt dan ook een verandering in de hoeveelheid van beweging op.

Het komt mij echter voor, dat deze stelling niet is vol te houden. In de eerste plaats is een bezwaar tegen de beschouwingen van EINSTEIN, dat hij aanneemt met een star lichaam te doen te hebben; en het bestaan daarvan zou in strijd zijn met de relativiteits-hypothese [3]). Maar zelfs al namen wij aan, dat zulk een lichaam bestond, dan zou toch de energie- en de bewegingsmomentstoename uitblijven.

Immers, zooals bekend is, kan een lichaam niet star zijn ten opzichte van ieder coördinaten-stelsel. Is het star ten opzichte van een meebewegend stelsel, dan is het dat niet ten opzichte van andere stelsels. Een evenwichtsverstoring, die zich ten opzichte van een meebewegend assenstelsel met oneindige snelheid voortplant, plant

---

1) A. EINSTEIN, Ann. d. Phys. XXIII, p. 371. 1907.

2) H. A. LORENTZ. Deze verslagen XX, p. 95, Anno 1911.

3) M. LAUE. Phys. Zeitschr. 12, p. 48, Anno 1911.

zich ten opzichte van een stelsel, waarin het lichaam zich met een snelheid $\mathfrak{v}$ beweegt, in de bewegingsrichting met een snelheid $\frac{c^2}{\mathfrak{v}}$ voort. In tegengestelde richting met een snelheid $-\frac{c^2}{\mathfrak{v}}$.

Heeft men nu een staaf, waarvan de uiteinden A en B heeten en brengt men in A en B twee elkaar opheffende krachten aan. Beoordeeld van een stelsel, waarin de staaf rust, denken wij, dat de krachten tegelijkertijd worden aangebracht. Volgens een waarnemer, ten opzichte waarvan de staaf zich in de richting van A naar B beweegt, treedt echter de kracht in A eerder op dan die in B. Zij t' het oogenblik, waarop de kracht in A wordt aangebracht, dan treedt die in B op op het oogenblik $t' + \frac{\mathfrak{v}}{c^2} x'$. De energie en de hoeveelheid van beweging door EINSTEIN en LORENTZ berekend, zijn die hoeveelheden, die door de kracht in A aan het lichaam zullen worden meegedeeld, vóór hij door de kracht in B wordt opgeheven. Hierbij wordt echter over het hoofd gezien, dat de werking der kracht in B zich in negatieven tijd door de staaf voortplant en zich in A reeds doet gevoelen vóór hij in B werd aangebracht en wel juist op het oogenblik t', waarop ook de kracht in A optreedt. Gedurende het interval $\frac{\mathfrak{v}}{c^2} x'$, gedurende hetwelk de kracht in B nog niet is aangebracht, deelt hij toch wel degelijk energie en moment aan het lichaam mee, die de energie en momentveranderingen door de kracht in A teweeggebracht juist opheffen.

Wij zien hier opnieuw tot welke onaannemelijke voorstellingen het aannemen van starre lichamen in de relativiteitstheorie leidt. Wij zullen dan ook moeten aannemen, dat ieder lichaam deformeerbaar is en wel zóó, dat de voortplanting van elastische trillingen dezelfde wet volgen, die voor de voortplanting van licht in bewegende media bekend is.

Brengen wij aan een lichaam een stel elkaar opheffende krachten aan, die het deformeeren, en brengen wij vervolgens het lichaam in beweging, waarbij het contraheert, dan zullen de krachten bij die contractie opnieuw arbeid verrichten. Dit is geheel analoog aan het geval, dat men eerst een stel A krachten aanbrengt, die een lichaam deformeeren, en vervolgens een stel B, die het verder deformeeren. Het stel A zal bij de tweede deformatie opnieuw arbeid verrichten. Het blijkt dus wel waar te zijn, dat een stel elkaar opheffende krachten de energie van een lichaam veranderen, maar dit is uitsluitend het gevolg van den deformatie-arbeid.

De zaken komen mij dus voor veel eenvoudiger te zijn, dan men zou afleiden uit de eenigszins bevreemdende conclusie van EINSTEIN dat krachten, die geen versnelling, noch deformatie, veroorzaken, toch de energie van het lichaam veranderen.

Ik leg hier den nadruk op, omdat het mij voorkomt, dat de geheele relativiteitstheorie veel begrijpelijker en nuchterder is, dan men veelal meent. Zoo spreekt men van een nieuwe kinematica op grond van het feit, dat men twee snelheden niet volgens den gewonen regel van het parallellogram mag samenstellen. Dit geldt echter alleen, wanneer die snelheden van uit verschillend bewegende assenstelsels beoordeeld worden. Dus wanneer men verschillende lengte- en verschillende tijdseenheden heeft gebruikt om die snelheden te meten. Nu mag men geen met verschillende eenheden gemeten snelheden samenstellen. Dat was reeds volgens de oude kinematica het geval; daarvoor behoeft men waarlijk geen nieuwe te ontwerpen.

Ook de LORENTZ-contractie wettigt niet, dat van een nieuwe kinematica gesproken wordt. Het komt mij voor, dat men de ontdekking van LORENTZ het beste formuleert door te zeggen, dat er op een lichaam, als het in beweging komt, krachten werken, die het op bepaalde wijze trachten te deformeeren. Het is echter mogelijk, dat die krachten door andere worden opgeheven en dan treedt de contractie niet op. Zoo is het bekend dat bij een roteerend lichaam de contractie niet kan optreden; een beginnende contractie wordt dan door elastische krachten tegengewerkt. Evenzoo formuleert men de wet van NEWTON door te zeggen, dat twee massa's op een afstand r van elkaar verwijderd een kracht $f\frac{m_1 m_2}{r^2}$ op elkaar uitoefenen. Of zij ook de bijbehoorende versnellingen verkrijgen, hangt er van af of er geen andere krachten in het spel zijn. Zoo komt het mij voor, dat de wet van LORENTZ over de contractie, evenmin als die van NEWTON over de zwaartekracht in het gebied der kinematica valt.

§ 4. *Onderlinge massa.* Heeft men twee gelijke doch tegengesteld geladen electronen, ieder met een lading e, een totale massa m, op een afstand r van elkaar verwijderd, dan heeft men drie massa hoeveelheden in het veld; m in het middelpunt van elk electron en een massa $m_{12} = \frac{e^2}{4\pi r}$, die feitelijk in het veld zetelt, maar veelal in haar zwaartepunt, n.l. in het punt, dat halverwege tusschen beide electronen in ligt, geconcentreerd mag worden gedacht. Brengt men het stelsel in beweging met een snelheid $\mathfrak{v}$ dan is het bewegings-

moment $(2m + m_{12})\,\mathfrak{v}$ [1]. Brengt men één electron in beweging en laat men het andere in rust, dan is het bewegingsmoment $m\mathfrak{v} + \frac{1}{2}\,m_{12}\mathfrak{v}$; want de massa m_{12}, midden tusschen de electronen in blijvende, beweegt met een snelheid $\frac{1}{2}\,\mathfrak{v}$. Dit geldt echter alleen voor quasi-stationaire beweging, en wij moeten in het oog houden, dat de eisch voor quasistationaire beweging hier veel zwaarder te vervullen is dan bij één enkel electron. Voert het electron bij voorbeeld trillingen uit, waarvoor $\lambda < r$, dan zal de in het veld zetelende massa, die een bijdrage tot m_{12} levert, niet overal geacht mogen worden een snelheid $\frac{1}{2}\,\mathfrak{v}$ te bezitten. Men kan dan die massa niet door een in het zwaartepunt geconcentreerde massa vervangen en de massa van het electron mag niet met $\frac{1}{2}\,m_{12}$ vermeerderd worden gedacht.

Beschouwt men als bijzonder geval electronen op de zon. Deze hebben grooter potentieele energie dan die op de aarde. Moet men ze nu ook grooter massa toekennen en dus verwachten, dat ook de periode vergroot zal zijn? [2]) Het antwoord op deze vraag hangt klaarblijkelijk ervan af, of die potentieele energie al of niet met de electronen meebeweegt en dezelfde snelheid heeft als deze. Indien de gravitatie zich met oneindige snelheid voortplant, zullen wij wel mogen aannemen, dat de zwaartekrachtsenergie met het electron meebeweegt, en dan zou de massa der electronen op de zon inderdaad grooter zijn dan die op de aarde. Plant de gravitatie zich echter met lichtsnelheid voort, dan zou die conclusie niet gewettigd zijn.

Indien de door Einstein verwachte verschuiving der spectraallijnen in het zonlicht dus niet optreedt, is dit geenszins een bewijs, dat men aan de energie geen massa moet toekennen; maar wel zou er door worden bewezen, dat de gravitatie zich met eindige snelheid voortplant. Indien het effect wel optrad, zou dit aantoonen, dat de gravitatie zich met oneindige snelheid voortplant, of althans met een snelheid, die zeer groot is vergeleken bij die van het licht. Het optreden van het effect zou dus in directe tegenspraak zijn met de relativiteitshypothese.

§ 5. Wij zullen nog het volgende bijzondere geval beschouwen. Een staaf van 1 cM^2 doorsnede ondergaat een drukking t_{xx} in de lengterichting (de X-richting). Tevens beweegt zij zich met een snelheid $\mathfrak{v}$ in de positieve X-richting. Zij W de dichtheid der energie in de staaf, dan zou volgens de klassieke mechanica de hoeveelheid energie, die door een stilstaand, loodrecht op de X-as aangebracht vlak getransporteerd wordt, gelijk zijn aan:

---

[1]) Verg. L. Silberstein, Phys. Zeitschr. XII, p. 87, Anno 1911.

[2]) A. Einstein, Jahrbuch der Radioakt. u. Elektr. IV, p. 459.

$$\mathfrak{S}_x = (W + t_{xx})\, \mathfrak{v}.$$

Volgens onze beschouwingen zal de zaak iets ingewikkelder zijn. Wij zullen W gescheiden moeten denken in drie deelen: W_1, die zich met de snelheid $\mathfrak{v}$ met de staaf meebeweegt, W_2, die zich met de snelheid $\mathfrak{w}_2$ in de $+X$ en W_3, die zich met de snelheid $\mathfrak{w}_3$ in de $-X$-richting beweegt. Het ligt voor de hand te onderstellen, dat $W_2 + W_3$ de energie zal zijn, die de staaf tengevolge harer elastische deformatie bezit, terwijl $\mathfrak{w}_2$ en $\mathfrak{w}_3$ de snelheden zijn, waarmede het geluid zich in de bewegende staaf voortplant volgens een stilstaanden waarnemer. Stelt men $\mathfrak{v} = 0$ dan wordt $\mathfrak{w}_2 = \mathfrak{w}_3$ en de onderstelling, die ik hier invoer, komt dus daarop neer, dat de elastische energie ook in dit geval niet in rust zal verkeeren maar in beweging, waarvan echter direct niets te constateeren is, doordat twee gelijke energiestroomen zich in tegengestelde richting bewegen. Brengt men nu weer de snelheid $\mathfrak{v}$ aan, dan zullen deze energiestroomen beide gewijzigd worden maar op verschillende wijze, zoodat er een energie-stroom in bepaalde richting resulteert. Een steun voor deze beschouwingswijze is gelegen in het feit, dat de door de spanningen in de bewegende staaf getransporteerde energie zeker niet de snelheid $\mathfrak{v}$ heeft en dat zij dus niet tegelijk met de staaf op rust getransformeerd kan worden.

Voor ons doel kunnen de waarden van W_2, W_3, $\mathfrak{w}_2$ en $\mathfrak{w}_3$ echter onbepaald blijven. In ieder geval mogen wij stellen

$$\mathfrak{S}_x = W_1\mathfrak{v} + W_2\mathfrak{w}_2 - W_3\mathfrak{w}_3 \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (3)$$

De kracht, die de staaf uitoefent op een lichaam, waartegen het naar $+X$ gerichte uiteinde der staaf rust, is nu niet eenvoudig gelijk aan t_{xx}. Wij moeten in aanmerking nemen, dat zich in de staaf een hoeveelheid van beweging $\frac{1}{c^2} W_2\mathfrak{w}_2$ per cM³ bevindt, die zich met een relatieve snelheid $\mathfrak{w}_2 - \mathfrak{v}$ naar dat uiteinde toe beweegt, terwijl een hoeveelheid $\frac{1}{c^2} W_3\mathfrak{w}_3$ per cM³ zich met een relatieve snelheid $\mathfrak{w}_3 + \mathfrak{v}$ er vandaan beweegt. De kracht, die het lichaam op het uiteinde der staaf uitoefent, is dus

$$\tau_{xx}{}^{1)} = t_{xx} + \frac{1}{c^2}(\mathfrak{w}_2 - \mathfrak{v})\, W_2\mathfrak{w}_2 + \frac{1}{c^2}(\mathfrak{w}_3 + \mathfrak{v})\, W_3\mathfrak{w}_3 .$$

---

1) Het is duidelijk dat t_{xx} in principe het meest aanspraak heeft op den naam elastische spanning. Deze grootheid is echter niet te meten en in zooverre is ${}_{xx}\tau$, die een meetbare kracht voorstelt, een belangrijker grootheid. Een eenvoudige herleiding leert, dat τ_{xx} overeenkomt met de grootheid die door Laue t_{xx} wordt genoemd. De tensor t is symmetrisch terwijl τ (Laue's t) een asymmetrische tensor is.

Voor de overgedragen hoeveelheid energie vinden wij dus

$$\mathfrak{S}_x = (W + \mathfrak{t}_{xx})\,\mathfrak{v}\,.$$

Wil men hierin de grootheid p_{xx} invoeren, die gelijk is aan

$$p_{xx} = t_{xx} + \frac{1}{c^2}\,(W_1 \mathfrak{v}^2 + W_2 \mathfrak{w}_2{}^2 + W_3 \mathfrak{w}_3{}^2)$$

dan vindt men gemakkelijk:

$$\mathfrak{S}_x = (W + p_{xx})\,\mathfrak{v} - (W_1 \mathfrak{v} + W_2 \mathfrak{w}_2 - W_3 \mathfrak{w}_3)\,\frac{\mathfrak{v}^2}{c^2}$$

Door vergelijking (3) in aanmerking te nemen, en $\frac{\mathfrak{v}^2}{c^2} = \beta^2$ te stellen, vindt men:

$$\mathfrak{S}_x\,(1+\beta^2) = (W + p_{xx})\,\mathfrak{v}\,. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

Het is van belang op te merken, dat men deze vergelijking, die hier is afgeleid zonder van de relativiteitstheorie gebruik te maken, ook kan vinden uit de vergelijkingen (102) van LAUE [1])

$$\mathfrak{S}_x = \frac{(1+\beta^2)\,\mathfrak{S}'_x + \mathfrak{v}\,(p'_{xx} + W')}{1 - \beta^2}$$

$$W = \frac{W' + \beta^2 p'_{xx} + 2\,\frac{\mathfrak{v}}{c^2}\,\mathfrak{S}'_x}{1 - \beta^2}$$

$$p_{xx} = \frac{p'_{xx} + \beta^2 W' + 2\,\frac{\mathfrak{v}}{c^2}\,\mathfrak{S}'_x}{1 - \beta^2}$$

Denkt men zich namelijk, dat de staaf zich ten opzichte van het geaccentueerde stelsel in rust bevindt, dan is $\mathfrak{S}'_x = 0$. Elimineert men nu p'_{xx} en W', dan vindt men vergelijking (4) terug.

Op dezelfde wijze kan men het geval nagaan, dat een staaf met haar lengterichting in de Y-richting is gelegen, terwijl de uiteinden worden vastgehouden en in het midden een kracht in de X-richting aangrijpt. Denkt men dit geheele stelsel nu in de X-richting te bewegen met een snelheid $\mathfrak{v}$, dan leveren de beide afleidingswijzen eenstemmig:

$$\mathfrak{S}_{xy} = \mathfrak{v}\,p_{xy}\,.$$

Wij zien dus, dat het mogelijk is verschillende conclusies, die gewoonlijk uit de relativiteits-theorie worden afgeleid, onafhankelijk daarvan af te leiden uit de wet van de constante zwaartepuntsbeweging. In principe zijn beide afleidingswijzen gelijkwaardig. Beide worden verkregen door aan wetten, die op bepaalde waar-

---

[1]) M. LAUE. Das Relativitätsprinzip p. 87.

nemingsgebieden steekhoudend zijn gebleken, ook geldigheid toe te kennen op waarnemingsgebieden, waarvoor haar geldigheid niet experimenteel is aangetoond. Een dergelijke generalisatie is uit den aard der zaak hypothetisch. Het feit, dat beide geheel verschillende wegen hier dezelfde resultaten opleveren, kan allicht als een bevestiging van de juistheid der hypothesen worden aangemerkt.

De vraag ligt nu voor de hand of de onderstelling aangaande de massa der energie niet alleen in speciale gevallen, maar ook volstrekt algemeen in overeenstemming is met de relativiteitshypothese.

De meest algemeene methode om die vraag op te lossen schijnt wel die van LAUE te zijn. Zijn redeneering komt in principe op het volgende neer. Neemt men de zestien grootheden:

$$\begin{matrix} p_{xx} & p_{xy} & p_{xz} & \frac{i}{c}\mathfrak{S}_x \\ p_{yx} & p_{yy} & p_{yz} & \frac{i}{c}\mathfrak{S}_y \\ p_{zx} & p_{zy} & p_{zz} & \frac{i}{c}\mathfrak{S}_z \\ \frac{i}{c}\mathfrak{S}_x & \frac{i}{c}\mathfrak{S}_y & \frac{i}{c}\mathfrak{S}_z & -W \end{matrix}$$

en differentieert men de vier op een horizontale rij staande grootheden respectievelijk naar x, y, z en $i\,c\,t$ en stelt de som der vier zoo gekregen termen nul [1]). De vier horizontale rijen leveren vier dergelijke vergelijkingen, waarvan de drie eerste de toename van het bewegingsmoment bepalen, terwijl de laatste de energiewet weergeeft. De onderstelling aangaande de massa der energie is nu dáárdoor ingevoerd, dat men in de vierde horizontale rij en in de vierde verticale kolom dezelfde grootheden heeft geschreven.

Door te postuleeren, dat die zestien grootheden zich bij overgang op een bewegend assenstelsel als de elementen van een vierdimensionalen tensor zullen transformeeren (wat aanleiding geeft tot de reeds geciteerde vergelijkingen (102)) postuleert LAUE nu, dat de hypothese aangaande de massa der energie met de relativiteitshypothese in overeenstemming zal zijn. De vraag is echter: heeft men recht te postuleeren, dat die grootheden zich op de aangegeven wijze zullen transformeeren? Wij moeten in aanmerking nemen, dat het hier afgeleide grootheden geldt. Uit de vergelijking $\mathfrak{S}_x = \Sigma \varrho \mathfrak{w}_x$ bijvoorbeeld blijkt, dat, als men reeds heeft aangenomen hoe ϱ en hoe

[1]) Dit nul stellen is een uitdrukking van de hypothese, dat er geen afstandswerking plaats vindt. LAUE voert deze onderstelling niet nadrukkelijk in, zoodat de vergelijkingen bij hem een rechter lid hebben, dat van nul verschillend is.

$\mathfrak{w}_x$ zich transformeeren zullen, daardoor de transformatie van $\mathfrak{S}_x$ reeds bepaald is. De beschouwingen van LAUE zijn dus slechts dan gerechtvaardigd, wanneer hij kan aantoonen, dat het mogelijk is aan de verschillende energiesoorten zoodanige snelheid toe te kennen, dat transformatie van ϱ en $\mathfrak{w}$ tot een formule aanleiding geeft voor $\Sigma \varrho \mathfrak{w}$, die overeenkomt met den door hem voor $\mathfrak{S}$ aangegeven vorm. Natuurlijk zal het eveneens noodig zijn aan te toonen, dat verschillende waarnemers ook voor de grootheden p en W zulke bedragen zullen vinden, als met de daarvoor aangegeven transformatie-formules overeenkomt.

Naschrift. In het bovenstaande ben ik misschien inconsequent geweest met het gebruik van de woorden *kracht* en *spanning*. Een oogenblik heb ik gemeend deze begrippen geheel te kunnen ontberen en alle verandering van bewegingsmoment in een volume-element aan transport van die grootheid door de oppervlakte te kunnen toeschrijven. Maar daarmee schijnt men toch op moeilijkheden te stuiten. De meest principieele nomenclatuur krijgt men, als men het woord *kracht* alleen gebruikt voor die verandering in moment die niet door transport is te verklaren. Maar een scheiding tusschen de werking van krachten en van „transport" zal wel niet op ondubbelzinnige wijze zijn door te voeren. Zoo noemde ik in § 5 τ_{xx} de kracht die op de staaf werd uitgeoefend. Dat is ook juist, indien de energie-hoeveelheden die zich in de staaf bewegen aan de uiteinden gedeeltelijk terugkeeren. Wanneer zij de uiteinden echter passeeren en in het andere lichaam overgaan zou t_{xx} de kracht zijn, terwijl de termen van $\tau_{xx} - t_{xx}$ hoeveelheden moment voorstellen die door transport op de staaf worden overgedragen. Het zal wel niet mogelijk zijn een keus tusschen deze twee opvattingen behoorlijk te motiveeren. Het is trouwens onverschillig aan welke der beide grootheden men den naam kracht wil toekennen.

Hiermee hangt samen de vraag, of men de kracht zal definieeren door de vergelijking:

$$\mathfrak{K} = m \frac{d\mathfrak{v}}{dt} + \mathfrak{v} \frac{dm}{dt}$$

of door de vergelijking

$$K = m \frac{dv}{dt}.$$

Door de arbeid der kracht neemt de massa toe en de waarde, die men aan de kracht moet toekennen, zal er nu van af hangen welk bewegingsmoment die nieuwe massa had vóór zij in het lichaam werd opgenomen. Denkt men, dat zij toen stil stond, dan zal men

ongetwijfeld $m \frac{d\mathfrak{v}}{dt}$ de kracht op de „oude", $\mathfrak{v} \frac{dm}{dt}$ die op de „nieuwe" massa noemen. Had de nieuwe massa echter reeds een snelheid $\mathfrak{w}$, dan zal de waarde der „kracht" anders uitvallen, maar zal het bewegingsmoment van het stelsel ook tengevolge van het er aan toegevoegde moment van de nieuwe massa toenemen. Waar $\mathfrak{w}$ veelal onbekend zal zijn, zal men die scheiding niet kunnen doorvoeren en goed doen de grootheid $\mathfrak{K}$ eenvoudig met het woord kracht aan te duiden.

Een enkele maal kan het van nut zijn op het onderscheid tusschen kracht en transport te letten. Een met de aarde meebewegende condensator b.v. wordt plotseling geladen, in een draad wordt JOULE'sche warmte opgewekt of een lichaam neemt warmte door geleiding op. Zal er een kracht noodig zijn om de snelheid dezer lichamen constant te houden, en zullen zij bij afwezigheid van kracht ten opzichte van de aarde vertraagd worden? Het antwoord op deze vraag zal moeten luiden: Indien zij hun energie ontleenen aan een stilstaande energiebron wèl, maar het zal niet het geval zijn, indien zij hun energie ontleenen aan een met de aarde meebewegende energiebron.

Natuurkunde. — De Heer VAN DER WAALS biedt aan: *Onderzoekingen verricht met ondersteuning van het* VAN DER WAALS-*fonds*, N°. 3. Prof. PH. KOHNSTAMM en J. CHR. REEDERS: „*Over de condensatieverschijnselen bij mengsels van koolzuur en nitrobenzol in verband met dubbele retrograde condensatie.*"

(Mede aangeboden door den Heer P. ZEEMAN).

In het verslag van 23 April 1909 hebben wij met eenige proeven toegelicht hoe groot de invloed is, dien geringe hoeveelheden urethaan hebben op de condensatieverschijnselen van koolzuur; wij toonden verder aan, dat wij bij onze kleinste concentratie van $3^3/_4 {}^0/_{00}$ nog ver verwijderd waren van die samenstelling, waarbij zich dubbele retrograde condensatie zal moeten voordoen. Wij laten hier eenige soortgelijke waarnemingen over het stelsel koolzuur en nitrobenzol volgen. Die waarnemingen werden ondernomen in de hoop, dat het bij dit stelsel zou gelukken het bestaan der dubbele retrograde condensatie aan te toonen. Die hoop is ijdel gebleken; toch schenen ons de waarnemingen belangrijk genoeg om er het een en ander van mede te deelen [1]).

[1]) Onze aandacht werd op dit stelsel gevestigd door de mededeeling van BÜCHNER (Diss. Amsterdam 1911 p. 122) omtrent de ontmenging van mengsels van nitrobenzol en koolzuur.

De inrichting voor 't vullen met koolzuur was dezelfde als die bij de vorige onderzoekingen gebezigd; de nitrobenzol kon niet op de wijze bij urethaan gevolgd in vasten toestand quantitatief worden overgebracht. Bij de grootere hoeveelheden kon het gebeuren in dichtgesmolten bolletjes, gebracht in een peervormig vultoestelletje dat aan de capillair van de Cailletetbuis werd gesmolten. Bij de kleinere quantiteiten bleek het ondoenlijk de bolletjes klein genoeg te maken en ze te vullen en dus op deze manier een hoeveelheid van eenige mg. quantitatief in de buis te brengen. Hiertoe hebben we zeer nauwe glazen capillairbuisjes gebruikt, waarvan de uiteinden nog meer vernauwd werden uitgetrokken. Deze buisjes, aan beide zijden open, vulden zich, met het eene uiteinde in de vloeistof gedompeld, onder invloed van den capillairdruk. Ze werden niet gesloten omdat de vloeistof bij de sterke verwarming, hiertoe noodig, bleek te verkoolen. Ondertusschen bleek sluiten ook niet noodig; eenig gewichtsverlies door verdamping was niet te constateeren, ook nadat ze eenigen tijd in een ruimte waren geweest die met behulp van de Gaede-pomp luchtledig gezogen was. Door voorzichtige verwarming van het vultoestel werd bij 't vullen, nadat de geheele ruimte luchtledig gepompt en dichtgesmolten was, de vloeistof uit het buisje verdreven en het druppeltje uit het vultoestel overgebracht in de Cailletetbuis die, reeds van een roerder voorzien, in de persbus geplaatst was.

Daarna werd het vultoestel afgesneden en de capillair der buis vastgesmolten aan de glascapillair die aan de staalcapillair van de hoogdrukkraan was vastgelakt, zoodat daarna het koolzuur kon worden toegevoegd.

Hebben wij in onze vorige mededeeling mogen roemen op onze buizen van borosilicaatglas, een nieuwe zending van dit soort glas, die wij nu moesten gebruiken, is ons zeer slecht bevallen. Minstens een tiental buizen zijn tijdens het onderzoek, zoowel onder invloed van den druk, als onder invloed van plaatselijke verwarmingen bij het vervaardigen, of afkoelingen bij het vullen, gesprongen. Vandaar dat er zoo veel hiaten zijn te vinden in de door ons opgegeven waarnemingen. Van vele mengsels toch met samenstellingen tusschen de door ons opgegevene bijv. met $x = \pm 0{,}01$, 0,004, 0,003 kon slechts geconstateerd worden dat de vereischte samenstelling niet was bereikt, doch tot definitieve waarnemingen zijn wij niet mogen komen, doordat de buis bezweek. We gingen dan direct tot een andere samenstelling over. Evenzoo zijn er tusschen de mengsels $x = 0{,}476$ en $x = 0{,}121$ eenige uitgevallen. Verder dient vermelding, dat wij de Cailletet-kit vroeger door ons gebruikt om de buizen in de overpijp te kitten, bij de laatste buizen hebben vervangen door gewone

zegellak, die bij veel hooger temperatuur smelt, nadat ons eenige malen bij de zeer hooge kamertemperaturen van dit jaar de buis was leeggeloopen tengevolge van 't weekworden van de kit ondanks voortdurende waterkoeling; nadeelen hebben we hiervan niet ondervonden.

Ten slotte hebben wij in practijk gebracht hetgeen we in onze vorige mededeeling hebben aangegeven nl. den gewijzigden vorm der Cailletet-buis. Het bovendeel van de buis kreeg een verwijding die bij een lengte van 2 à 3 cM. een volume had van ruim 2 cM^3 d. w. z. ongeveer het dubbele van het overige $\pm$ 30 cM. lange deel van de buis. Ons mengsel IV bijv. is in een dergelijke buis onderzocht; ze bleek echter experimenteele moeilijkheden van verschillenden aard mee te brengen, zoodat we de proef slechts zeer ten deele als geslaagd mogen aanmerken. Temperatuur en druk werden verkregen en waargenomen op dezelfde manier als bij het onderzoek van het stelsel koolzuur en urethaan.

Ons eerste mengsel bevatte al dadelijk een geringe hoeveelheid nitrobenzol $\pm$ 30 mG. $x = 0.015^5$; het was ons toch in den aanvang er om te doen de dubbele retrograde condensatie aan te toonen.

Het stelsel bleek te voldoen aan den eisch[1]) dat de driephasendrukken, $\angle$, liggen beneden de drukken van koolzuur bij dezelfde temperaturen. Immers bij 31°.2 vinden we $\angle = 71.50$ KG. p. cM. terwijl we voor den kritischen druk van koolzuur bij $T = 31.05$ vonden 75.30 KG.

Wij konden bij dit mengsel, dat een nog niet zoo heel groote hoeveelheid koolzuur bevatte, nog gemakkelijk de verschillende phasen constateeren Bij elk der waargenomen temperaturen was steeds een weinig van de zwak geel gekleurde vloeistof (phase 3) aanwezig naast de damphase, indien we het volume zoo groot mogelijk maakten. We waren dus steeds rechts van de verticale raaklijn aan den vloeistoftak, het punt waarvoor $r_{31} = 0$ is. Bij samenpersen kwamen we tot ontmenging bij alle temperaturen gelegen tusschen twee kritische eindpunten.

Bij $T = 29°.9$ vonden we het onderste kritische eindpunt waarop zich dus de lus 2-3 tot een buigpunt met horizontale raaklijn heeft samengetrokken. (plooipuntsverschijnselen tusschen beide vloeistofphasen in coëxistentie met phase 1 (damp). Bij iets hooger temperatuur verdween, nadat de ontmenging was opgetreden, bij verdere verkleining van het volume de phase 3, zoodat we konden besluiten

[1]) Dubbele retrograde condensatie kan voorkomen ook al is deze eisch niet vervuld, maar zij vertoont dan andere kenmerken. Verg. v. d. Waals. Deze Verslagen. Een onzer zal elders binnenkort op deze stelsels uitvoeriger terugkomen. Deze Verslagen Maart 1909, p. 868 et seq.

links te zijn van het punt 2. Hierna begon de druk weer merkbaar te stijgen en vonden we steeds gewone eindcondensatie; we eindigden steeds met phase 2, we waren dus rechts van het vloeistof-damp-plooipunt. De hoeveelheid van phase 1 die overbleef wanneer juist 3 verdwenen was, bij de tempertauur van ± 30° een vrij aanzienlijke hoeveelheid, nam bij stijgende T snel af, zoodat bij $T = 39°$ die hoeveelheid zeer gering was, een drukverhooging van 0,10 KG. p. cM^2 was voldoende om ze te doen verdwijnen. Bij een iets hooger T verdwenen 1 en 3 gelijktijdig, we wisten dus dat bij stijgende T het punt 2 zich naar links beweegt en bij 39°.1 het punt $x = 0{,}015^5$ passeert.

Bij hooger T was de gasphase eerder verdwenen dan de dikke vloeistof, we waren dan rechts van 2, bij stijgenden druk nam nu die hoeveelheid sterk af en verdween ten slotte, we waren dus links van 't vloeistof-vloeistofplooipunt van die T.

Bij $T = 39°.9$ vonden we, in coëxistentie met phase 3, plooipuntsverschijnselen tusschen damp- en dunne vloeistofphase. Deze temperatuur gaf ons dus het bovenste kritische eindpunt. Bij verder oppersen verdween weer de phase 3 en was alles homogeen.

Bij temperaturen boven die van dit eindpunt vonden we de retrograde condensatie van de phase 3, hetgeen steeds het geval moet zijn zoo lang we links blijven van het plooipunt.

We gingen hierna over tot mengsels met kleiner x door koolzuur toe te voegen.

Bij mengsel II, $x = 0{,}0081$ bevonden we ons nu geheel links van het punt 2 bij alle temperaturen beneden die van het bovenste kritische eindpunt. We vonden verder geheel het zelfde verschijnsel als we in dat geval bij ons vorig mengsel waarnamen. Bij de temperaturen van 't bovenste kritische eindpunt of juist iets lager temperatuur kwamen we toevalligerwijze juist nog in het punt 2 terecht, dat daar dus bijna samenviel met 1. We mogen dus gerust aannemen dat dit mengsel aangeeft de samenstelling van het bovenste kritische eindpunt, de x van 't buigpunt met horizontale raaklijn, waaruit zich bij dalende temperatuur de lus 1.2 zal moeten vormen. Uit deze waarneming en uit die bij 39.1 bij het vorig mengsel kunnen we dus nagaan de verplaatsing van het punt 2 met de temperatuur en we vinden dan bij benadering voor $\left(\frac{dx}{dT}\right)_2$ het bedrag:

$$\frac{0{,}015-0{,}008}{39{,}8-39{,}1} = \frac{0{,}007}{0{,}7} = 0{,}01.$$

Ook het mengsel III is nog onderzocht in een buis zonder ververwijding en dit verklaart wel de slechte overeenkomst der door

ons gevonden getallen met de vorige. Immers wel was 't mogelijk te constateeren dat er eenige vloeistof in de buis, die verder geheel met 't gasmengsel gevuld was, aanwezig was, maar of deze zich splitste in twee lagen kon niet waargenomen worden. Wel meenden we te kunnen vaststellen dat er een gebied was waarbij wel het volume sterk verminderde en de druk bijna constant bleef, hetgeen dus zou wijzen op meer dan twee phasen, maar die drukken stemmen slecht overeen met de Δ's bij andere mengsels.

Ons mengsel IV, $x = 0{,}0022$ is het eenige dat we gedurende korten tijd hebben kunnen waarnemen in een verwijde buis. Dit maakte mogelijk dat we ondanks de kleine x een niet al te geringe hoeveelheid benzol konden gebruiken, ruim 5 mG., en daardoor zeer goed de ontmenging aantoonen, terwijl dit bij 't vorig mengsel met ± 3 mG. onmogelijk was geweest.

Met 't oog op de zwakte onzer buizen wilden we eerst de driephasenlijn nagaan en daarna zoo mogelijk eerst de eindcondensatiedrukken bepalen om de buizen niet dadelijk aan die hoogere drukken te moeten blootstellen. Toen echter voordat we de geheele driephasenlijn hadden kunnen volgen ook deze buis sprong en het uit de waarnemingen bleek dat we nog ver van het punt 1 verwijderd waren, dat zich met de temperatuur dus weinig zal verplaatsen, besloten we ook voor het stelsel koolzuur-nitrobenzol het onderzoek naar de dubbele retrograde condensatie te staken, hopende het later te kunnen hervatten met gunstiger componenten.

Intusschen leek het ons van belang de concentratie vast te stellen van het onderste kritische eindpunt, wij verwachtten dat dit bij veel grooter x zou liggen.

Onze eerste vulling, nu weer in een rechte buis met $x = 0{,}476$, toonde echter aan dat het ontmengingsgebied zich geheel in de linker helft van de x-figuren zal bevinden, evenzeer eenige volgende mengsels, waarvan de buizen bij de eerste waarnemingen bezweken.

De uiterste grens van het ontmengingsgebied, de plaats van het punt 3 bij de temp. van het bovenste kritische eindpunt hebben we dus niet kunnen vaststellen.

Uit het mengsel $x = 0{,}121$ konden we besluiten nog rechts van het benedeneindpunt te zijn en evenzoo rechts van alle plooipunten bij hooger temperaturen, omdat we telkens nadat aan 't einde van het ∠-gebied de dampphase verdwenen was bij samenpersen de phase 2 zagen verdwijnen. Ofschoon de drukverhooging dicht bij de temperatuur van het benedeneindpunt gering was, konden we toch niet besluiten dat de gewenschte samenstelling onmiddellijk er bij moest liggen en omdat we niets van de gedaante der lussen 2.3 afwisten

èn omdat we meenden dat het vloeistof-vloeistofplooipunt bij verhooging van de temperatuur wel naar rechts zou bewegen en we het bij onze hoogste ontmengingstemperatuur nog links vonden liggen.

Vandaar dat onze volgende vulling een x heeft die nog aanmerkelijk kleiner is, nl. $x = 0{,}090$. Nu echter bevonden we ons beslist links van het beneden eindpunt en tevens van alle plooipunten. Uit de drukverhooging bij de condensatie, waarbij nu eerst phase 3 verdween, bleek dat we van dit eindpunt nu weer verder verwijderd waren dan bij $x = 0{,}121$.

Om nu de juiste samenstelling te vinden hebben we eenige malen telkens eenige mg. koolzuur uit onze buis gelaten en dan slechts onderzocht of we nog links waren van 't beneden eindpunt. Op deze wijze zijn wij er in 3 tempo's zeer dicht aan genaderd terwijl wij meenen in ons mengsel $x = 0{,}114$ het juiste getroffen te hebben.

Gaan we daaruit de verplaatsing van het punt 2 met de temperatuur na, dan vinden we dat die zeer regelmatig plaats vindt. In het temperatuurgebied van $\pm$ 10° tusschen de kritische eindpunten verplaatst het zich van $x = 0{,}008$ tot $x = 0{,}114$ hetgeen levert $\left(\frac{\Delta x}{\Delta T}\right)_2 = \frac{0{,}106}{10} =$ ruim 0,01 hetgeen we ook vonden over het temperatuurtraject 39°.1 – 39°.8. Uit de verdere waarneming van die mengsels bleek dat het vloeistof-vloeistofplooipunt nagenoeg bij constante x blijft liggen [1]. We konden onze temperatuur opvoeren tot ruim 46° en steeds namen we bij samenpersen plooipuntsverschijnselen waar. Wel verdween bij temperaturen boven 35° de meniscus iets onder de helft van 't totaal volume, dit wees dus op retrograde condensatie van de phase 3, er trad dus een zeer geringe verplaatsing van het plooipunt naar rechts op.

Denken we ons nu de vloeistof-vloeistofplooi ongeveer symmetrisch, dan moet dus het punt 3 zich evenver naar rechts verplaatsen als 2 naar links en zouden we voor 't uiterste punt van 't ontmenggebied vinden een samenstelling $x = \pm 0{,}22$. Ten slotte zij opgemerkt, dat we getracht hebben steeds zooveel mogelijk de verschillende mengsels bij dezelfde temperaturen waar te nemen. Daar de driephasendrukken vrij sterk met de temperatuur stijgen, blijkt echter het constant houden tot op een tiende graad niet geheel voldoende. We vinden dus niet zoo heel mooie overeenkomst in de verschillende getallen (zie tabel).

Ook vonden we soms een geringe afwijking van de temperatuur van de kritische eindpunten. We hebben kunnen constateeren dat

[1] Dit is dus hetzelfde wat TIMMERMANS heeft gevonden bij de door hem onderzochte stelsels. Deze Verslagen October 1910 p. 569.

een spoor lucht een zeer grooten invloed heeft op die temperatuur. Bij een der vullingen waarbij door een of andere oorzaak wat lucht in de buis was gekomen, vonden we het geheele ontmenginsgebied ongeveer 5° verlaagd. Wellicht dat hierin een verklaring is te vinden van die afwijkingen.

Zetten we tenslotte de driephasendrukken evenals die van het vloeistof-vloeistofplooipunt als functies van de temperatuur uit dan vinden we daarvoor nagenoeg lineaire functies. De hellingen der lijnen bedragen resp. $\left(\frac{\Delta p}{\Delta T}\right)_{1.2.3} = 1{,}75$ K.G. p. cM² per graad en $\left(\frac{\Delta p}{\Delta T}\right)_{pl} = 3{,}5$ K.G. p. cM² per graad. Ook buiten 't ontmenggebied blijft $\left(\frac{\Delta p}{\Delta T}\right)_{pl}$ nagenoeg onveranderd.

TABEL der waargenomen driephasendrukken en eindcondensaties.

I, $x = 0{,}0155$

T	△	ph.	eindc.	ph.
29°.4			70.65	3
29 .9	69.40	pl.p.	71.30	?
31 .2	71.50—71.55	1 en 2	73.30	2
32 .9	74.40—74.45	1 en 2	76.05	2
34 .6	76.95—77.05	1 en 2	79.25	2
35 .9	79.40—79.50	1 en 2	79.90	2
37 .4	81.90 –82.05	1 en 2	82.60	2
38 .9	84.85—85.00	1 en 2	85.10	2
39 .1	85.20—85.35	2	85.35	2
39 .9	86.80	pl.p.	86.90	?
40 .0			87.05	1

II, $x = 0{,}0081$

T	△	ph.	eindc.	ph.
29°.4			72.75	3
29 .9	69.25—69.35	pl.p.	73.15	?
31 .2	71.40—71.50	1 en 2	75.05	2
32 .9	74.00—74.15	1 en 2	77.65	2
34 .6	76.85—76.95	1 en 2	80.25	2
35 .9	79.55—79.65	1 en 2	81.85	2
37 .4	82.20—82.45	1 en 2	84.00	2
38 .9	84.65—84.95	1 en 2	86.20	2
39 .9	86.70—86.95	pl.p.	86.95	?
40 .0			87.20	1

III, $x = 0{,}0050$

T	△	ph.	eindc.	ph.
29°.4	nietw.	niet	waarneemb.	
29 .9	,,		,,	
31 .2	,,		76.75	2
32 .9			79.10	2
34 .6	77.40	1 en 2	81.05	2
35 .9	79.90	1 en 2	82.25	1
37 .4	82.90	1 en 2	*84.00	1
38 .9	niet w.		85.50	1

buis leeggeloopen.

IV, $x = 0{,}0022$

T	∠	ph.	eindc.	ph.
29°.4			nietw.	
29 .9	68.90	plp.	,,	
31 .2	71.05	1 en 2	,,	
32 .9	73.80	1 en 2	,,	
34 .6	76.90	1 en 2	,,	
35 .9	79.15	1 en 2	,,	

buis gesprongen.

V, $x = 0.476$

T	eindc.	ph.
29°.9	54.00	3
31 .2	55.15	3
32 .9	57.40	3
34 .6	58.45	3
35 .9	59.70	3
37 .4	61.50	3
38 .9	63.20	3
39 .9	64.45	3

VI, $x = 0{,}121$

T	△	ph.	eindc.	ph.
29°.9	69.15	plp.	69.25	3
31 .2	71.00—71.05	2 en 3	73.75	3
32 .9	73.70—73.80	2 en 3	79.50	3
34 .6	76.60—76.70	2 en 3	83.10	3
35 .9	78.80—78.85	2 en 3	89.70	3
37 .4	81.75—81.80	2 en 3	95.20	3
38 .9	84.20	2 en 3	100.30	3
39 .9	86.60	plp.	104.05	3

VII, $x = 0.090$

T	∠	ph.	eindc.	ph.
30°.0	69.30	pl.p.	69.50	?
31 .2	71.25	1 en 2	74.00	2
32 .9	73.65	2 en 3	79.15	2
34 .6	76.65—76.70	2 en 3	84.75	2
35 .9	78.65—78.70	2 en 3	89.20	2
37 .4	81.55—81.65	2 en 3	94.80	2
38 .9	84.10—84.15	2 en 3	100.10	2
40 .0	86.90	pl.p.	103.70	?

VIII, $x = 0.114$

T	∠	ph.	eindc.	ph.
29°.9	69.15	pl.p.	69.15	pl.p.
31 .2	71.20	2 en 3	74.10	,,
32 .9	73.65	2 en 3	80.05	,,
34 .6	76.65	2 en 3	85,90	,,
35 .9	78.60—78.65	2 en 3	90.50	?

T	Δ	ph.	einde
37 .4	81.60—81.65	2 en 3	95.95
38 .9	84.15—84.20	2 en 3	100.90
39 .9	86.60	plp.	104.40
41 .0			108.20
42 .0			111.10
43 .0			114.10
44 .0			117.10
44 .7			119.20
45 .4			122.75
46 .2			124.15

buis gesprongen.

Natuurkunde. — De Heer LORENTZ biedt eene mededeeling aan van den Heer J. J. VAN LAAR: *„Over de veranderlijkheid der grootheid b in de toestandsvergelijking van* VAN DER WAALS, *ook in verband met de kritische grootheden.*" I.

(Mede aangeboden door den Heer F. A. H. SCHREINEMAKERS).

1. Aan het slot van mijn laatste Verhandeling over den Vasten Toestand (Deze Verslagen van 8 Juni 1911) kondigde ik op blz. 19 de uitvoeriger behandeling aan van het aldaar in de §§ 35 en 36 aangeduide Vraagstuk. Het zij mij thans vergund daarop terug te komen.

In de genoemde paragrafen, speciaal in § 35, heb ik reeds uitvoerig uiteengezet hoe men tot een volledige theorie van de veranderlijkheid der grootheid b kan geraken, wanneer men slechts aanneemt dat de moleculen tot een met de temperatuur en het volume wisselend bedrag tot grootere molecuulcomplexen zijn *geassocieerd*, waarbij dan de volumina der samengestelde moleculen *geringer* moeten worden ondersteld dan de overeeenkomstige volumina der samenstellende enkelvoudige moleculen.

Ik meen (l.c.) op overtuigende wijze te hebben aangetoond, dat de beide vroeger gescheiden gehouden oorzaken der veranderlijkheid van b zich oplossen, en worden omvat, door de wijdere theorie der associatie — waardoor dus ook van zelf de derde door VAN DER WAALS in den laatsten tijd op den voorgrond gestelde oorzaak — ik bedoel de z.g. „schijn"associatie — daaronder komt te vallen.

Immers de verkleining van het moleculairvolume b ten gevolge der toenemende associatie, bij verkleining van het volume v b.v., kan worden opgevat als een *werkelijke* verkleining van dat molecu-

lairvolume, maar óók als een tegelijkertijd daarmede gepaard gaande *schijnbare* verkleining. De in onze theorie ingevoerde grootheid $\Delta b = -b_1 + vb_2$ behoeft n.l. niet noodzakelijk uitsluitend de *werkelijke* verandering van het volume van een molecuul aan te duiden, maar *kan* ook de *schijnbare* verandering in zich sluiten, in zooverre deze tengevolge der tijdelijke opeenhoopingen der moleculen in hare uitwerking op den *druk* tot uiting komt (zie bl. 16—17 l.c.)[1].

De mate van veranderlijkheid van b wordt dan verder uitsluitend bepaald door den dissociatiegraad β der samengestelde molecuulcomplexen. En daar deze grootheid een functie van v en T beide is, zoo zal de grootheid b, gegeven door $b = (1-\beta)\, b_1 + v\beta b_2$, d.w.z. door

$$b = vb_2 - (1-\beta)\, \Delta b,$$

behalve van v ook nog van T afhankelijk wezen, al zal dit laatste slechts in zeer geringe mate het geval zijn, zooals wij straks zullen aantoonen.

Het is deze wijze van beschouwen welke mij reeds een tiental jaren geleden voor den geest zweefde, en welke ik — al ging ik ook tijdelijk met andere beschouwingswijzen mede — feitelijk nimmer heb losgelaten. Thans, na het voltooien van mijn theorie van den Vasten Toestand, ben ik meer dan ooit overtuigd dat mijne oorspronkelijke zienswijze de juiste moet wezen. Reeds de *gang* der grootheid β als functie van v en T deed mij de groote waarschijnlijkheid van deze zienswijze inzien. De wijze n.l. waarop β bij v en $T=0$ asymptotisch tot 0 nadert (zoodat er dan slechts complexe moleculen aanwezig zijn), en bij v en $T = \infty$ asymptotisch tot 1 nadert (alle moleculen enkelvoudig); terwijl het kritische punt juist in het *begin* der scherpe buiging van 1 tot 0 bleek te liggen — wat op een merkbare waarde aldaar van $b' = \frac{db}{dv}$, en op een vrij aanzienlijke waarde van $-vb'' = v\frac{d^2b}{dv^2}$ wees — dit alles gaf mij hoe langer hoe meer de overtuiging, dat de veranderlijkheid van b *alleen* en *uitsluitend* toe te schrijven was aan de wisselende mate van associatie der moleculen, *verbonden* met de daarmede gepaard gaande (werkelijke en schijnbare) volumeverandering Δb.

Terwijl in de straks te noemen Verhandeling van VAN DER WAALS

[1]) Geheel op dezelfde wijze als o.a. REINGANUM dit doet, waar hij tot de slotsom komt, dat de invloed van de temperatuur op den druk welke de moleculen van een niet-ideaal gas op den wand uitoefenen, tot uiting komt in een *fictieve* vergrooting van het molecuul: het is „*alsof*" de moleculen bij temperatuurverhooging een vergrooting ondergaan. Etc. Etc

l.c. p. 1327—1328 slechts een *empirische* betrekking kon worden gegeven voor de veranderlijkheid van b, alleen geldende in de nabijheid van het kritische punt, n.l. $\frac{b}{b_g} = 1 - \alpha\left(\frac{b_g}{v}\right)^{4,34}$, kan thans een *theoretische* formule voor die veranderlijkheid worden afgeleid, welke evenals mijne theorie van den Vasten Toestand een zuiver *physischen* grondslag heeft.

Reeds in mijn Vaste Toestand VII leidde ik (p. 17—19) uit de algemeene formule een benaderingsformule af, n.l. $\frac{b}{b_g} = 1 - \gamma\left(\frac{b_g}{v-b}\right)^2$, welke m.i. de voorkeur verdient boven de empirische v. d. Waals'sche formule, al is natuurlijk ook onze „benaderings"formule niet nauwkeurig. Maar in het volgende zullen wij van de oorspronkelijke, geheel nauwkeurige formule $b = f(v, T)$ gebruik maken.

Dezelfde grootheden β en Δb, welke bij den overgang van den vloeibaren toestand in den vasten toestand, en omgekeerd, een zoo groote rol spelen — zoodat men gerust kan zeggen: *zonder deze grootheden geen vaste toestand* — moeten ook noodzakelijk een rol spelen bij de theorie van den vloeibaren (en van den vasten) toestand *op zich zelf* beschouwd.

Eén oorzaak derhalve, èn voor de afwijkingen van het gedrag van vloeistoffen van de oorspronkelijke ideale van der Waals'sche vergelijking, èn voor den bij lagere temperaturen optredenden Vasten Toestand. En daarmede kan dus op vrij eenvoudige wijze het *geheele* gedrag van een stof, ook het optreden der *drie* aggregatietoestanden met hun *continuen* overgang bij *kritische* temperaturen, onder één gezichtspunt worden gebracht.

Hiermede is vanzelf de vraag beantwoord, door van der Waals in zijn voorlaatste stuk (Deze Verslagen van 6 April 1911) over de kritische grootheden bij herhaling gesteld (zie o.a. blz. 1311 2e helft; blz. 1321 onder; blz. 1328 midden : „wat toch wel de oorzaak mag zijn van de omstandigheid dat b met afnemend volume kleiner wordt."

Als *hoofdoorzaken* schijnen nog altijd door hem te worden aangenomen de werkelijke verkleining door samendrukbaarheid (p. 1311 l.c. en de schijnbare verkleining tengevolge van het gedeeltelijk samenvallen der afstandssferen (zie blz. 1324—1325, waar over den daarbij optredenden coëfficient $\alpha = \frac{3}{[illegible]}$ sprake is). De z.g. schijnassociatie zou tenminste bij de kritische temperatuur, slechts een te *verwaarloozen* rol spelen (zie blz. 1312 onder, en blz. 1313 boven).

In onze theorie daarentegen speelt de associatie, waarmede de schijnassociatie feitelijk identiek is (zie blz. 12—13 van mijn laatste stuk over den Vasten Toestand), de *eenige* rol — en het zal uit het

volgende blijken dat de kritische grootheden door de *enkele* aanname van *associatie* met de daarmede gepaard gaande *volumeverandering* Δb eveneens volkomen juist worden weergegeven. Wij zullen vinden dat de samengestelde moleculen bij het kritische punt tot een bedrag $\beta = 0,95$ in enkelvoudige moleculen zijn ontleed ($^1/_{20}$ deel is dus nog slechts complex), terwijl de waarde van Δb bij aanname van een associatie tot 2- à 3-voudige moleculen in de nabijheid van het kritische punt juist zoodanig uitvalt, dat het grensvolume ($b_g = \mathbf{r}b_2$ bij $v = \infty$) behoorlijk tot ongeveer de helft ($b_0 = b_1$, waar $b_1 = {}^1/_2\,\mathbf{r}b_2$ gevonden wordt) is afgenomen, wanneer $v = b$ is geworden.

Daarbij komt dan nog de omstandigheid dat het minimale moleculairvolume b_0 bij $v = b$ bij *elke* temperatuur hetzelfde uitvalt. Want hoe hoog en hoe laag ook de temperatuur zij, in de uitdrukking (1) voor β (zie § 2) zal altijd bij $v = b$ $\beta = 0$ zijn; derhalve, wegens de bovenstaande uitdrukkingen voor b en Δb, $b_0 = b_1$, waarin b_1 het moleculairvolume der complexe moleculen is. En omgekeerd zal bij *elk* volume de waarde van b_0 bij $T = 0$ wederom $= b_1$ zijn, daar ook bij $T = 0$ de dissociatiegraad β tot 0 zal naderen. Er is derhalve niet alleen slechts één grensvolume bij groot volume en hooge temperatuur, maar ook slechts één grensvolume bij gering volume en lage temperatuur; dit laatste ongeveer de helft van het eerste.

De verschillen die er in de gereduceerde toestandsvergelijking nog overblijven bij verschillende stoffen, en waarop VAN DER WAALS op blz. 1311 (midden) wees, kunnen nu ook gemakkelijk verklaard worden door een eenigszins afwijkende waarde van β (en wellicht ook van Δb). Want het is duidelijk dat de dissociatiegraad der complexe moleculen niet bij elke stof dezelfde zal zijn. Deze zal natuurlijk geheel afhangen van de konstanten der dissociatievergelijking (1). En zoo zullen er ook stoffen gevonden moeten worden met abnormaal sterk afwijkende waarden van β: de z.g. *anomale* stoffen.

Ook de waarde van $\mathbf{r}$ kan verschillend zijn. Het zal nl. eveneens van de konstanten der stof afhangen, *hoeveel* moleculen zich bij verschillende temperaturen en volumina tot een complex molecuul zullen vereenigen. Ik heb er in mijn laatste Verhandeling over den Vasten Toestand reeds op gewezen (blz. 17 onder), dat ook $\mathbf{r}$ een functie van v en T zal zijn, en dat er bij lage temperatuur en klein volume gemiddeld een grooter aantal moleculen zich zullen associeeren dan bij hooge temperatuur en groot volume. Maar in onze volgende beschouwingen zullen wij *deze* afhankelijkheid voorloopig verwaarloozen, daar wij ons uitsluitend zullen beperken tot de kritische grootheden. En bij dat volume en die temperatuur zal $\mathbf{r}$ ongeveer 2 à 3 blijken te zijn, d. w. z. de weinige moleculen die alsdan nog

geassocieerd zijn (ongeveer $^1/_{20}$), zullen gemiddeld associaties van twee- à drie-voudige moleculen zijn. [Bij $T = \infty$ en $v = \infty$ zullen natuurlijk de uiterst weinige complexe moleculen, alsdan nog aanwezig, en waarvan het aantal tot 0 nadert, nog slechts tweevoudige zijn.]

In mijn laatste Verhandeling kwam ik (p. 19) tot het besluit dat ν bij het kritische punt ongeveer 3 is. Maar dat was slechts een benaderingsberekening: een nauwkeuriger berekening doet voor ν een waarde 2 à 3 vinden.

En thans gaan wij er toe over de kritische grootheden uit de toestandsvergelijking af te leiden in de onderstelling der veranderlijkheid van b uitsluitend tengevolge van de afhankelijkheid van den dissociatiegraad β van het volume v, terwijl bij RT nog de factor $1 + (\nu - 1)\beta$ komt, daar er in het geheel $1 - \beta$ complexe moleculen en $\nu\beta$ enkelvoudige moleculen zullen zijn, waarbij ν het aantal (door ons voorloopig konstant ondersteld, zie boven) gemiddeld tot één samengesteld molecuul geassocieerde enkelvoudige moleculen zal voorstellen.

Ook de grootheid a zal door ons konstant worden ondersteld (zie Vaste Toestand VII, p. 13 onder—14), zoodat de door VAN DER WAALS ingevoerde contractie in de waarde van a niet in onze afleidingen wordt ingevoerd. Trouwens het aantal tot één complex molecuul geassocieerde moleculen (gemiddeld $2^1/_2$) is daarvoor bij de kritische temperatuur niet groot genoeg, zoodat voor deze contractie (zie ook VAN DER WAALS, Schijnassociatie, p. 90—91) geen enkele reden zou bestaan. Wij beschouwen derhalve de formule

$$a = n_1^2 a_1 + 2 n_1 n_2 a_{12} + n_2^2 a_2$$

als geldig, welke met $n_1 = 1 - \beta$, $n_2 = n\beta$, $a_{12} = \frac{a_1}{n}$, $a_2 = \frac{a}{n^2}$ overgaat in $a = a_1$, waarbij — en dit ook in het vervolg, wanneer niet het tegendeel wordt bewezen — steeds ν-voudig moleculaire hoeveelheden der stof worden beschouwd.

De hier volgende formules werden reeds in 1908 door mij afgeleid, en gepubliceerd in de Arch. Teyler (2) **11**, Troisième Partie: „*Théorie de l'association* etc.", waar (zie p. 25—34) betrekkelijk eenvoudige uitkomsten werden verkregen. Maar deze formules gelden slechts voor het geval $\nu = 2$, en wij zullen derhalve hier de afleiding nogmaals geven voor het geheel algemeene geval dat niet 2, maar ν moleculen tot een complex molecuul zijn geassocieerd, waarbij dan tevens nog enkele vereenvoudigingen in de afleiding zullen worden aangebracht.

2. De algemeene formule voor β werd voor het geval van ν moleculen reeds afgeleid in mijn Vaste Toestand VII, p. 3—5. Wij

vonden daar nl.:

$$\frac{\beta^\nu}{(1-\beta)(1+(\nu-1)\beta)^{\nu-1}}=\frac{cT^{\gamma+(\nu-1)}\,e^{-\frac{q_0}{RT}}\,e^{-\frac{p+a/v^2}{RT}\Delta b}}{(p+a/v^2)^{\nu-1}}.$$

Substitueert men nu voor $p+a/v^2$ de uitdrukking, welke daarvoor uit de toestandsvergelijking

$$(p+a/v^2)(v-b)=(1+(\nu-1)\beta)RT$$

volgt, zoo verkrijgt men:

$$\frac{\beta^\nu}{(1-\beta)(1+(\nu-1)\beta)^{\nu-1}}=\frac{cT^{\gamma+(\nu-1)}\,e^{-\frac{q_0}{RT}}\,e^{-(1+(\nu-1)\beta)\frac{\Delta b}{v-b}}}{(1+(\nu-1)\beta)^{\nu-1}(RT)^{\nu-1}}(v-b)^{\nu-1},$$

of $\nu-1=x$ stellende:

$$\frac{\beta^{x+1}}{(1-\beta)(1+x\beta)^x}=\frac{c}{R^x}\,\frac{T^\gamma\,e^{-\frac{q_0}{RT}}\,e^{-(1+x\beta)\frac{\Delta b}{v-b}}}{(1+x\beta)^x}(v-b)^x \quad . \; . \; . \quad (1)$$

Is nu Δb *positief*, d. w. z. nemen de complexe moleculen (werkelijk en schijnbaar) een geringer volume in dan de enkelvoudige, dan zal bij $v=b$ de dissociatiegraad β de waarde 0 verkrijgen, en bij $v=\infty$ de waarde 1. Evenzoo zal bij positieve waarden van q_0 en γ de grootheid β bij $T=0$ tot 0 naderen, en bij $T=\infty$ tot 1.

Ten einde de nu volgende berekeningen te vergemakkelijken, stellen wij

$$(1+x\beta)\frac{\Delta b}{v-b}=\varphi, \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (a)$$

waardoor (1) overgaat in

$$\frac{\beta^{x+1}}{(1-\beta)(1+x\beta)^x}=\frac{\theta e^{-\varphi}}{\varphi^x}, \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (1^a)$$

waarin θ de temperatuurfunctie $c\left(\frac{\Delta b}{R}\right)^x T^\gamma e^{-\frac{q_0}{RT}}$ voorstelt. De vergelijking (1^a), gecombineerd met de toestandsvergelijking

$$(p+a/v^2)(v-b)=(1+x\beta)RT, \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (2)$$

zal alsnu het geheele gedrag van de beschouwde stof voorstellen, waarbij dan nog kan gevoegd worden $b=(1-\beta)b_1+\nu\beta b_2$, d. w. z.

$$b=\nu b_2-(1-\beta)\Delta b,$$

of ook, daar νb_2 het grensvolume is bij $v=\infty$ ($\beta=1$):

$$b=b_g-(1-\beta)\Delta b, \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (3)$$

waarin β door (1^a) gegeven is, en Δb door $\Delta b=-b_1+\nu b_2$.

Ten einde nu de waarden van v, RT en p bij het kritische punt

te vinden, zullen wij $\left(\frac{dp}{dv}\right)_t$ en $\left(\frac{d^2p}{dv^2}\right)_t$ slechts $= 0$ hebben te stellen.

Uit de toestandsvergelijking (2) in den vorm

$$p = \frac{(1+x\beta)\,RT}{v-b} - \frac{a}{v^2} = \frac{\varphi RT}{\Delta b} - \frac{a}{v^2}$$

volgt (bij T konstant):

$$\frac{dp}{dv} = \frac{2a}{v^3} + \frac{RT}{\Delta b}\frac{d\varphi}{dv}, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (\beta)$$

waarin wij dus $\frac{d\varphi}{dv}$ hebben te berekenen. Uit (α) in den vorm

$$(1+x\beta)\,\Delta b = \varphi\,(v-b)$$

volgt:

$$x\Delta b\,\frac{d\beta}{dv} = \varphi\left(1 - \Delta b\,\frac{d\beta}{dv}\right) + (v-b)\,\frac{d\varphi}{dv},$$

daar volgens (3) $\frac{db}{dv} = \Delta b\,\frac{d\beta}{dv}$ is.

Derhalve is

$$(v-b)\,\frac{d\varphi}{dv} = -\,\varphi + (x+\varphi)\,\Delta b\,\frac{d\beta}{dv}. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (\gamma)$$

Wij moeten alzoo $\frac{d\beta}{dv}$ berekenen, en wel uit (1^a). Deze betrekking, logarithmisch gedifferentieerd, geeft:

$$\left(\frac{x+1}{\beta} + \frac{1}{1-\beta} - \frac{x^2}{1+x\beta}\right)\frac{d\beta}{dv} = -\,\frac{d\varphi}{dv} - \frac{x}{\varphi}\,\frac{d\varphi}{dv},$$

of

$$\frac{x+1}{\beta\,(1-\beta)\,(1+x\beta)}\,\frac{d\beta}{dv} = -\,\frac{x+\varphi}{\varphi}\,\frac{d\varphi}{dv}.$$

Substitueert men hierin de zooeven gevonden waarde (γ) voor $\frac{d\varphi}{dv}$, zoo verkrijgen wij:

$$\frac{x+1}{\beta\,(1-\beta)\,(1+x\beta)}\,\frac{d\beta}{dv} = -\,\frac{x+\varphi}{\varphi}\,\frac{-\,\varphi + (x+\varphi)\,\Delta b\,\frac{d\beta}{dv}}{v-b},$$

of

$$\frac{d\beta}{dv}\left[\frac{x+1}{\beta\,(1-\beta)\,(1+x\beta)} + \frac{(x+\varphi)^2}{\varphi}\,\frac{\Delta b}{v-b}\right] = \frac{x+\varphi}{v-b},$$

of ook

$$\frac{v-b}{1+x\beta}\frac{d\beta}{dv}=\frac{x+\varphi}{\dfrac{x+1}{\beta(1-\beta)}+\dfrac{(x+\varphi)^2}{\varphi}}(1+x\beta)\frac{\Delta b}{v-b},$$

d. w. z. met inachtneming van (α):

$$\frac{v-b}{1+x\beta}\frac{d\beta}{dv}=\frac{x+\varphi}{\dfrac{x+1}{\beta(1-\beta)}+(x+\varphi)^2},$$

waarvoor wij ook kunnen schrijven:

$$\frac{v-b}{1+x\beta}\frac{d\beta}{dv}=\frac{\dfrac{1}{x+1}\beta(1-\beta)(x+\varphi)}{1+\dfrac{1}{x+1}\beta(1-\beta)(x+\varphi)^2}\quad\ldots\ldots\quad(\delta)$$

Wij vinden dus ten slotte, (δ) substitueerende in (γ):

$$(v-b)\frac{d\varphi}{dv}=-\varphi+(1+x\beta)\frac{\Delta b}{v-b}\,\frac{\dfrac{1}{x+1}\beta(1-\beta)(x+\varphi)^2}{1+\dfrac{1}{x+1}\beta(1-\beta)(x+\varphi)^2},$$

of daar $(1+x\beta)\dfrac{\Delta b}{v-b}=\varphi$ is:

$$(v-b)\frac{d\varphi}{dv}=-\frac{\varphi}{1+\dfrac{1}{x+1}\beta(1-\beta)(x+\varphi)^2}\quad\ldots\ldots\quad(\varepsilon)$$

Voor $\dfrac{dp}{dv}$ verkrijgen wij alsnu, door substitutie van deze waarde in (β):

$$\frac{dp}{dv}=\frac{2a}{v^3}-\frac{RT}{\Delta b\,(v-b)}\,\frac{\varphi}{1+\dfrac{1}{x+1}\beta(1-\beta)(x+\varphi)^2}\quad\ldots\quad(4)$$

Daar ook $\dfrac{d^2p}{dv^2}=0$ moet wezen, zoo hebben wij, wanneer de vergelijking

$$2a\frac{v-b}{v^3}=\frac{RT}{\Delta b}\,\frac{\varphi}{1+\dfrac{1}{x+1}\beta(1-\beta)(x+\varphi)^2}$$

logarithmisch wordt gedifferentieerd:

$$\frac{1}{v-b}\left(1-\frac{db}{dv}\right)-\frac{3}{v}=\frac{1}{\varphi}\frac{d\varphi}{dv}-\frac{1}{1+y}\frac{dy}{dv},$$

wanneer wij ter bekorting de uitdrukking $\frac{1}{x+1}\beta(1-\beta)(x+\varphi)^2$ voor een oogenblik $= y$ stellen. Derhalve wordt, daar $\frac{db}{dv} = \Delta b \frac{d\beta}{dv}$ is:

$$1 - \frac{3(v-b)}{v} - \Delta b \frac{d\beta}{dv} = -\frac{1}{1+y} - \frac{1}{1-y}(v-b)\frac{dy}{dv},$$

aangezien $(v-b)\frac{d\varphi}{dv}$ volgens $(\varepsilon) = -\frac{\varphi}{1+y}$ is. Wij verkrijgen mitsdien:

$$3\frac{v-b}{v} = \frac{(2+y) - (1+y)\Delta b \frac{d\beta}{dv} + (v-b)\frac{dy}{dv}}{1+y},$$

of ook

$$\frac{v-b}{v} = \frac{2}{3}\,\frac{(1+{}^1/_2 y) - {}^1/_2(1+y)\Delta b \frac{d\beta}{dv} + {}^1/_2(v-b)\frac{dy}{dv}}{1+y} \quad . \quad . \quad (\varphi)$$

Voor $(1+y)\Delta b \frac{d\beta}{dv}$ vinden wij volgens (δ), in achtnemende dat $(1+x\beta)\frac{\Delta b}{v-b} = \varphi$ is:

$$(1+y)\Delta b \frac{d\beta}{dv} = \frac{1}{x+1}\beta(1-\beta)\varphi(x+\varphi).$$

De waarde van $\frac{dy}{dv}$ wordt gevonden uit

$$y = \frac{1}{x+1}\beta(1-\beta)(x+\varphi)^2,$$

waaruit volgt:

$$(v-b)\frac{dy}{dv} = \frac{1}{x+1}\left[2\beta(1-\beta)(x+\varphi)(v-b)\frac{d\varphi}{dv} + (1-2\beta)(x+\varphi)^2(v-b)\frac{d\beta}{dv}\right].$$

Met $(v-b)\frac{d\varphi}{dv} = -\frac{\varphi}{1+y}$ (zie (ε)), en $(v-b)\frac{d\beta}{dv} = \frac{1}{x+1}\beta(1-\beta)(1+x\beta)(x+\varphi):(1+y)$ (zie (δ)) wordt dit:

$$(v-b)\frac{dy}{dv} =$$

$$= \frac{1}{(x+1)(1+y)}\left[-2\beta(1-\beta)\varphi(x+\varphi) + \frac{1}{x+1}\beta(1-\beta)(1+x\beta)(1-2\beta)(x+\varphi)^3\right] \quad (\psi)$$

Derhalve is

$$(v-b)\frac{dy}{dv} - (1+y)\Delta b\frac{d\beta}{dv} =$$

$$= \frac{1}{(x+1)(1+y)}\Big[-2\beta(1-\beta)\,\varphi(x+\varphi) - (1+y)\,\beta(1-\beta)\,\varphi(x+\varphi) +$$

$$+ \frac{1}{x+1}\,\beta(1-\beta)\,(1+x\beta)\,(1-2\beta)\,(x+\varphi)^3\Big],$$

zoodat wij vinden:

$$\frac{v-b}{v} = \frac{2}{3}\,\frac{1}{(1+y)^2}\Bigg[(1+\tfrac{1}{2}y)\,(1+y) +$$

$$+ \frac{1}{2(x+1)}\left\{\begin{array}{l} -2\beta(1-\beta)\varphi(x+\varphi) + \frac{1}{x+1}\beta(1-\beta)(1-2\beta+2x\beta-3x\beta^2)(x+\varphi)^3 \\ -(1+y)\beta(1-\beta)\varphi(x+\varphi) - \frac{x}{x+1}\beta^2(1-\beta)^2(x+\varphi)^3 \end{array}\right\}\Bigg],$$

daar $(1+x\beta)\,(1-2\beta) = (1-2\beta+2x\beta-3x\beta^2) - x\beta(1-\beta)$ is.

Voor den factor tusschen { } verkrijgt men nu verder:

$$1 + \frac{3}{2}\,\frac{1}{x+1}\,\beta(1-\beta)(x+\varphi)^2 +$$

$$+ \frac{1}{2(x+1)^2}\,\beta^2(1-\beta)^2(x+\varphi)^4 - \frac{1}{x+1}\,\beta(1-\beta)\varphi(x+\varphi) - \frac{1+y}{2(x+1)}\,\beta(1-\beta)\varphi(x+\varphi) +$$

$$+ \frac{1}{2(x+1)^2}\,\beta(1-\beta)\,(1+2(x-1)\beta-3x\beta^2)(x+\varphi)^3 - \frac{x}{2(x+1)^2}\,\beta^2(1-\beta)^2(x+\varphi)^3.$$

Hierin is

$$\frac{3}{2}\,\frac{1}{x+1}\,\beta(1-\beta)(x+\varphi)^2 = \frac{3x}{2(x+1)}\,\beta(1-\beta)(x+\varphi) + \frac{3}{2(x+1)}\,\beta(1-\beta)\varphi(x+\varphi),$$

zoodat de bedoelde factor wordt:

$$1 + \frac{3x}{2(x+1)}\,\beta(1-\beta)(x+\varphi) + \frac{1}{2(x+1)^2}\,\beta(1-\beta)(1+2(x-1)\beta-3x\beta^2)(x+\varphi)^3 + S,$$

waarin het supplementaire stuk S wordt voorgesteld door

$$S = \frac{3}{2(x+1)}\,\beta(1-\beta)\varphi(x+\varphi) - \frac{1}{x+1}\,\beta(1-\beta)\varphi(x+\varphi) + \frac{1}{2(x+1)^2}\,\beta^2(1-\beta)^2(x+\varphi)^4 -$$

$$- \frac{x}{2(x+1)^2}\,\beta^2(1-\beta)^2\,(x+\varphi)^3 - \frac{1+y}{2(x+1)}\,\beta(1-\beta)\,\varphi(x+\varphi).$$

De eerste twee termen geven $\frac{1}{2(x+1)}\,\beta(1-\beta)\,\varphi(x+\varphi)$; de beide volgende $\frac{1}{2(x+1)^2}\,\beta^2(1-\beta)^2\varphi(x+\varphi)^3$; zoodat de eerste vier termen

kunnen worden voorgesteld door

$$\frac{1}{2(x+1)}\beta(1-\beta)\varphi(x+\varphi)\left[1+\frac{1}{x+1}\beta(1-\beta)(x+\varphi)^2\right],$$

en dit is blijkbaar op het teeken na de vijfde term. Het supplement S is dus $=0$, en wij verkrijgen ten slotte:

$$\frac{v-b}{v}=\frac{2}{3}\frac{1}{(1+y)^2}\left[1+\frac{3}{2}\frac{x}{x+1}\beta(1-\beta)(x+\varphi)+\right.$$
$$\left.+\frac{1}{2(x+1)^2}\beta(1-\beta)(1+2(x-1)\beta-3x\beta^2)(x+\varphi)^3\right].$$

Stellen wij nu in het vervolg

$$\left.\begin{array}{l}1+y=1+\dfrac{1}{x+1}\beta(1-\beta)(x+\varphi)^2=m \\ 1+\dfrac{3x}{2(x+1)}\beta(1-\beta)(x+\varphi)+\dfrac{1}{2(x+1)^2}\beta(1-\beta)(1+2(x-1)\beta-3x\beta^2)(x+\varphi)^3=n\end{array}\right\}, \quad (5)$$

zoo vinden wij de eenvoudige uitdrukkingen

$$\underline{\frac{v_k}{v_k-b_k}=\frac{3m^2}{2n}} \quad ; \quad \underline{\frac{v_k}{b_k}=\frac{3m^2}{3m^2-2n}} \quad . \; . \; . \; . \; . \quad (6)$$

Voor $x=1$ ($v=2$) gaan de uitdrukkingen voor m en n over in die welke in de reeds geciteerde TEYLER-Verhandeling (p. 29) zijn te vinden.

Is $\beta=0$ of 1 (éen soort moleculen), zoo worden m en n behoorlijk $=1$ en vindt men voor $\frac{v_k}{b_k}$ de oude waarde 3 terug.

De waarde van RT_k wordt nu gemakkelijk gevonden uit (4), door $\frac{dp}{dv}=0$ te stellen. Men verkrijgt alsdan:

$$RT_k=\frac{2a}{v^3}\frac{\Delta b(v-b)}{\varphi}m.$$

of daar $\varphi=(1+x\beta)\frac{\Delta b}{v-b}$ is:

$$RT_k=\frac{1}{1+x\beta}\frac{2a}{v^3}(v-b)^2m.$$

Met $\frac{v-b}{v}=\frac{2n}{3m^2}$, $\frac{b}{v}=\frac{3m^2-2n}{3m^2}$ wordt dit laatste:

$$RT_k=\frac{1}{1+x\beta}\cdot\frac{2a}{b}\cdot\frac{3m^2-2n}{3m^2}\cdot\frac{4n^2}{9m^4}\cdot m,$$

derhalve

$$\underline{RT_k=\frac{1}{1+x\beta}\frac{8}{27}\frac{a}{b_k}\frac{n^2(3m^2-2n)}{m^5}} \quad . \; . \; . \; . \; . \quad (7)$$

Is $\beta = 0$, dan wordt dit ($m = 1, n = 1$) $RT_k = \frac{8}{27}\frac{a}{b_k}$. En is $\beta = 1$, dan verkrijgt men, bv. bij $x = 1$ ($v = 2$), $RT_k = \frac{1}{2} \cdot \frac{8}{27}\frac{a}{b_k}$. Maar daar de grootheden a en b dan op *dubbel*-moleculaire hoeveelheden betrokken zijn, zoo is $a = 4\,a'$ en $b = 2\,b'$, derhalve $RT_k = \frac{8}{27}\frac{a'}{b'_k}$ als vroeger; waar nu a' en b' op enkele moleculaire hoeveelheden betrekking hebben.

Formule (7) komt (voor $x = 1$) in TEYLER voor op blz. 31 (formule (16)).

Eindelijk volgt de uitdrukking voor p_k uit de toestandsvergelijking (2). Deze geeft:

$$p_k = \frac{\frac{8}{27}\frac{a}{b}\frac{n^2(3m^2 - 2n)}{m^5}}{\frac{2n}{3m^2 - 2n}\,b} - \frac{a}{\left(\frac{3m^2}{3m^2 - 2n}\,b\right)^2},$$

daar $v - b = \frac{2n}{3m^2 - 2n}\,b$ is, zooals onmiddellijk uit (6) volgt. Derhalve wordt

$$p_k = \frac{4}{27}\frac{a}{b^2}\frac{n\,(3m^2 - 2n)^2}{m^5} - \frac{1}{9}\frac{a}{b^2}\frac{(3m^2 - 2n)^2}{m^4},$$

d. w. z.

$$p_k = \frac{1}{27}\frac{a}{b_k^2}\frac{(3m^2 - 2n)^2(4n - 3m)}{m^5}, \quad \ldots\ldots \quad (8)$$

identiek met wat wij in TEYLER, p. 32 (formule (17)) vonden.

Ook hier vindt men zoowel bij $\beta = 0$ als bij $\beta = 1$ ($m = n = 1$) behoorlijk $p_k = \frac{1}{27}\frac{a}{b_k^2}$. Evenals in de formules voor v_k en RT_k is alsdan b konstant, en b_k òf $= b_1$ (als $\beta = 0$), òf $= b_2$ (als $\beta = 1$).

Van het grootste belang is vooral de kennis van de grootheid $\mu = \frac{p_k v_k}{RT_k}$. Hiervoor vindt men nu:

$$\mu = \frac{\frac{1}{27}\frac{a}{b_k^2}\frac{(3m^2 - 2n)^2(4n - 3m)}{m^5} \cdot \frac{3m^2}{3m^2 - 2n}\,b_k}{\frac{1}{1 + x\beta}\frac{8}{27}\frac{a}{b_k}\frac{n^2(3m^2 - 2n)}{m^5}},$$

of

$$\mu = (1 + x\beta)\,\frac{3}{8}\frac{m^2(4n - 3m)}{n^2} \quad \ldots\ldots \quad (9)$$

Voor $\beta = 0$ wordt dit $\mu = \frac{3}{8}$; voor $\beta = 1$, en b.v. $x = 1$ $(\nu = 2)$ vindt men $2 \times \frac{3}{8}$. Maar men bedenke wederom, dat alsdan ter berekening van μ voor v_k het kritisch volume van een *dubbel*moleculaire hoeveelheid stof is genomen. Is derhalve $\beta = 1$, zoodat men slechts enkelvoudige moleculen heeft, dan moet nog — indien dan v_k zooals gewoonlijk op een enkele moleculaire hoeveelheid betrekking heeft — door 2 worden gedeeld, en verkrijgt men wederom $\frac{3}{8}$.

Formule (9) correspondeert met (18) op p. 32 in Teyler.

3. Van even groot belang is ook de kennis van de grootheid

$$f = \left(\frac{T}{p}\frac{dp}{dT}\right)_k.$$

Uit

$$p = \frac{(\ + x\beta)RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}$$

volgt

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_v = \frac{(1+x\beta)R}{v-b} + \frac{xRT}{v-b}\left(\frac{d\beta}{dT}\right)_v + \frac{(1+x\beta)RT}{(v-b)^2}\Delta b\left(\frac{dp}{dT}\right)_v,$$

derhalve

$$T\left(\frac{dp}{dT}\right)_v = \left(p + \frac{a}{v^2}\right) + \frac{RT^2}{v-b}\left(\frac{dp}{dT}\right)_v\left[x + (1 + x\beta)\frac{\Delta b}{v-b}\right],$$

of ook, met het oog op (a):

$$T\left(\frac{dp}{dT}\right)_v = \left(p + \frac{a}{v^2}\right)\left[1 + \frac{1}{1+x\beta}T\left(\frac{d\beta}{dT}\right)_v(x + \varphi)\right].$$

Wij moeten dus $\left(\frac{d\beta}{dT}\right)_v$ berekenen. Uit (1^a) volgt onmiddellijk, door logarithmische differentieering (zie voor het 1^e lid ook de berekening bij $\left(\left(\frac{d\beta}{dv}\right)_t\right)$:

$$\frac{x+1}{\beta(1-\beta)(1+x\beta)}\frac{d\beta}{dT} = \frac{\gamma}{T} + \frac{q_0}{RT^2} - \frac{d\varphi}{dT} - \frac{x}{\varphi}\frac{d\varphi}{dT}$$
$$= \frac{q_0 + \gamma RT}{RT^2} - \frac{x+\varphi}{\varphi}\frac{d\varphi}{dT}.$$

Nu volgt uit $\varphi = (1 + x\beta)\frac{\Delta b}{v-b}$:

$$\frac{1}{\varphi}\frac{d\varphi}{dT} = \frac{x}{1+x\beta}\frac{d\beta}{dT} + \frac{1}{v-b}\Delta b\frac{d\beta}{dT} = \frac{1}{1+x\beta}\frac{d\beta}{dT}\left(x + (1 + x\beta)\frac{\Delta b}{v-b}\right),$$

derhalve ook

$$\frac{1}{\varphi}\frac{d\varphi}{dT}=\frac{x+\varphi}{1+x\beta}\frac{d\beta}{dT}.$$

Wij verkrijgen derhalve, daar $q_0+\gamma RT=q$ is:

$$\frac{x+1}{\beta(1-\beta)(1+x\beta)}\frac{d\beta}{dT}=\frac{q}{RT^2}-\frac{(x+\varphi)^2}{1+x\beta}\frac{d\beta}{dT},$$

dus

$$\frac{d\beta}{dT}=\frac{\frac{q}{RT^2}}{\frac{x+1}{\beta(1-\beta)(1+x\beta)}+\frac{(x+\varphi)^2}{1+x\beta}}=\frac{\frac{1}{x+1}\beta(1-\beta)(1+x\beta)\frac{q}{RT^2}}{1+\frac{1}{x+1}\beta(1-\beta)(x+\varphi)^2}.$$

Voor f kunnen wij nu schrijven:

$$f=\left(1+\frac{a}{pv^2}\right)\left[1+\frac{q}{RT}\frac{\frac{1}{x+1}\beta(1-\beta)(x+\varphi)}{1+\frac{1}{x+1}\beta(1-\beta)(x+\varphi)^2}\right]. \quad (10)$$

Wij merken op dat de factor van $\frac{q}{RT}$ volgens (d) ook $=\frac{v-b}{1+x\beta}\frac{d\beta}{dv}$ is.

De formule (10) komt overeen met (28) op p. 42 in TEYLER ($x=1$). Wij zien onmiddellijk, dat wanneer β dicht bij 1 of 0 is, de factor van $\frac{q}{RT}$ zeer gering zal wezen. Is nu q zelf ook nog gering, zooals bij associatie onder den invloed der moleculaire krachten mag worden aangenomen (zie ook Vaste Toestand VII, p. 13 boven, en 17 onder), dan kunnen wij gerust den correctieterm Δ_t in

$$f=\left(1+\frac{a}{pv^2}\right)(1+\Delta_t)$$

verwaarloozen, en evenals VAN DER WAALS

$$f=1+\frac{a}{pv^2} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (10^a)$$

schrijven, ten minste in de nabijheid van het kritische punt. Maar men dient er wel op te letten, dat dit strikt genomen nooit geheel exact kan zijn, zoo lang de associatietoestand ook door de temperatuur wordt beinvloed.

Mocht (10^a) praktisch voldoende nauwkeurig zijn, dan zou men daaruit natuurlijk ook de grootheid a kunnen berekenen.

Voor wij nu verder gaan met uit μ en f de grootheden β en φ

bij het kritische punt te berekenen, zullen wij eerst nog de waarde van een paar grootheden afleiden, die bij het kritisch punt van gewicht zijn. Wij bedoelen de grootheden $b' = \frac{db}{dv}$ en $-vb'' = -v\frac{d^2b}{dv^2}$. Het spreekt van zelf dat men daarvoor thans *niet* de waarden vindt, vroeger door VAN DER WAALS en mij daarvoor gevonden. Immers gaat men uit van de toestandsvergelijking

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}$$

zonder factor $1 + x\beta$ bij RT, dan vindt men b' uit

$$\frac{dp}{dv} = -\frac{RT\,(1-b')}{(v-b)^2} + \frac{2a}{v^3} = 0,$$

en b'' uit $\frac{d^2p}{dv^2} = 0$, wat na eliminatie van a en RT geeft (zie ook Teyler 1905: Quelques remarques sur l'équation d'état, p. 46):

$$\frac{v}{v-b}(1-b') + \frac{{}^1/_2\, vb''}{1-b'} = \frac{3}{2}.$$

Maar de *hieruit* voortvloeiende waarden van b' en b'' zullen natuurlijk een weinig anders zijn dan die, welke wij thans uit dezelfde experimenteele gegevens zullen berekenen; en men mag dus niet uit de afwijking van de door ons straks te berekenen waarden van b' en b'' met de vroeger gevondene eenige conclusie trekken. Het blijven eenvoudig secundaire waarden, welke nooit door het directe experiment, alleen door de berekening *op grond van zekere onderstellingen* kunnen worden gevonden.

Wat nu in de eerste plaats de waarde van b' betreft, zoo kan deze worden gevonden uit (3), nl. $b = b_g - (1-\beta)\Delta b$, waaruit onmiddellijk volgt:

$$b' = \frac{db}{dv} = \Delta b \frac{d\beta}{dv}.$$

Met inachtneming van (d) en van $(1 + x\beta)\frac{\Delta b}{v-b} = \varphi$ wordt dan:

$$b' = \frac{\frac{1}{x+1}\beta(1-\beta)\,\varphi\,(x+\varphi)}{1 + \frac{1}{x+1}\beta(1-\beta)(x+\varphi)^2} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (11)$$

De berekening van b'' uit deze uitdrukking is vrijwel even omslachtig als die van $\frac{d^2p}{dv^2}$ uit $\frac{dp}{dv}$ $\left(\text{zie § 2 bij de berekening van } \frac{v_k}{v_k - b_k}\right)$. Het gemakkelijkst komt men nog tot het resultaat op de volgende wijze.

Daar de teller van het tweede lid van (11) $=\frac{\varphi}{x+\varphi}y$ is $\left(\right.$wij stelden boven in § 2 ter bekorting y voor $\left.\frac{1}{x+1}\beta(1-\beta)(x+\varphi)^2\right)$, zoo heeft men:

$$b'(1+y)=\frac{\varphi}{x+\varphi}y,$$

derhalve

$$b''(1+y)+b'\frac{dy}{dv}=\frac{\varphi}{x+\varphi}\frac{dy}{dv}+\frac{x}{(x+\varphi)^2}y\frac{d\varphi}{dv}.$$

Maar daar $\frac{\varphi}{x+\varphi}-b'=\frac{\varphi}{x+\varphi}-\frac{\varphi}{x+\varphi}\frac{y}{1+y}=\frac{\varphi}{x+\varphi}\frac{1}{1+y}$ is, zoo hebben wij ook:

$$(v-b)\,b''(1+y)=\frac{\varphi}{x+\varphi}\frac{1}{1+y}(v-b)\frac{dy}{dv}+\frac{xy}{(x+\varphi)^2}(v-b)\frac{d\varphi}{dv}.$$

Nu is volgens (ψ):

$$(v-b)\frac{dy}{dv}=\frac{1}{(x+1)(1+y)}\Big[-2\beta(1-\beta)\varphi(x+\varphi)+$$
$$+\frac{1}{x+1}\beta(1-\beta)(1+x\beta)(1-2\beta)(x+\varphi)^3\Big],$$

terwijl volgens (ε)

$$(v-b)\frac{d\varphi}{dv}=-\frac{\varphi}{1+y}$$

is. Mitsdien wordt:

$$(v-b)\,b''(1+y)^2=\frac{\varphi}{x+\varphi}\Big[\frac{1}{(x+1)(1+y)}\Big\{-2\beta(1-\beta)\varphi(x+\varphi)+$$
$$+\frac{1}{x+1}\beta(1-\beta)(1+x\beta)(1-2\beta)(x+\varphi)^3\Big\}-\frac{xy}{x+\varphi}\Big],$$

of

$$(v-b)\,b''(1+y)^3=\varphi\Big[-\frac{2}{x+1}\beta(1-\beta)\varphi+$$
$$+\frac{1}{(x+1)^2}\beta(1-\beta)(1+x\beta)(1-2\beta)(x+\varphi)^2-\frac{xy(1+y)}{(x+\varphi)^2}\Big].$$

Na substitutie van

$$y(1+y)=\frac{1}{x+1}\beta(1-\beta)(x+\varphi)^2+\frac{1}{(x+1)^2}\beta^2(1-\beta)^2(x+\varphi)^4$$

verkrijgen wij verder:

$$(v-b)\,b''(1+y)^3=\varphi\Big[-\frac{1}{x+1}\beta(1-\beta)(x+2\varphi)+$$
$$+\frac{1}{(x+1)^2}\beta(1-\beta)(x+\varphi)^2\Big[(1+x\beta)(1-2\beta)-x\beta(1-\beta)\Big]\Big],$$

derhalve ten slotte ($1+y=m$ stellende, zie (5)):

$$-vb''=\frac{v}{v-b}\frac{\varphi}{m^3}\frac{1}{x+1}\beta(1-\beta)\left[(x+2\varphi)+\frac{1}{x+1}(x\beta^2+2\beta-1)(x+\varphi)^2\right]. \quad (12)$$

Eindelijk zal de waarde van $\frac{b_k}{b_g}$ kunnen worden gevonden uit

$$b_k=b_g-(1-\beta)\Delta b,$$

waaruit volgt:

$$\frac{b_k}{b_g}=1-(1-\beta)\frac{\Delta b}{b_g}. \quad \ldots \ldots \quad (13)$$

Van de thans afgeleide grootheden komen alleen μ en f in aanmerking ter berekening van de beide onbekenden β en φ bij het kritische punt. De waarde van x kan dan zoodanig worden aangenomen, dat de uit $\varphi=(1+x\beta)\frac{\Delta b}{v-b}$ te berekenen waarde van $\frac{\Delta b}{v-b}$ behoorlijk uitvalt. Wilde men x, β en φ als onbekenden beschouwen, zoodat de waarde van $\frac{\Delta b}{v-b}$ vanzelf bepaald was, dan ware nog de kennis van een *derde* grootheid bij het kritisch punt vereischt. Die derde grootheid zou geen andere kunnen zijn dan de richting der z.g. *„rechte middellijn"* in het kritische punt. Maar daar de beschouwing hiervan een geheel afzonderlijke studie vereischt, welke wij in een volgende Verhandeling hopen te geven, zullen wij ons thans met de kennis van μ en f tevreden stellen, en eenvoudig nagaan bij welke waarde van x men bij de berekende waarden van β en φ een behoorlijke waarde van $\frac{\Delta b}{v-b}$ verkrijgt.

4. Gaan wij in de eerste plaats na, wat de benaderde formule (10^a) voor f leert aangaande de waarden der grootheden m en n. Uit $f=1+\frac{a}{pv^2}$ volgt:

$$f-1=\frac{\frac{a}{v_k^2}}{p_k}=\frac{\frac{a}{b_k^2}\left(\frac{b_k}{v_k}\right)^2}{\frac{1}{27}\frac{a}{b_k^2}\frac{(3m^2-2n)^2(4n-3m)}{m^5}},$$

of daar $\frac{b_k}{v_k}$ volgens (6) $=\frac{3m^2-2n}{3m^2}$ is:

$$f-1=\frac{3m}{4n-3m},$$

of ook $\frac{f-1}{f}=\frac{3m}{4n}$, d.w.z.

$$\frac{m}{n}=\frac{4}{3}\frac{f-1}{f} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (a)$$

Neemt men nu een „gemiddelde” normale stof aan, waarbij de waarde van f op 7 kan gesteld worden, dan vindt men voor de verhouding $m:n$ de waarde

$$\frac{m}{n}=\frac{8}{7}.$$

Uit (9) volgt, na deeling door $1+x$, daar wij in $\frac{p_k v_k}{RT_k}$ de waarde van v_k op enkelvoudige moleculaire hoeveelheden zullen betrekken:

$$\mu=\frac{3}{8}\frac{1+x\beta}{1+x}\frac{m^2}{n^2}\left(4-3\frac{m}{n}\right)n \quad \ldots\ldots \quad (b)$$

Met $\frac{m}{n}=\frac{8}{7}$ volgt hieruit:

$$n=\frac{343}{96}\frac{1+x}{1+x\beta}\mu$$

Substitueeren wij hierin voor μ de waarde 0,265, welke met onze stof, waarbij $f=7$, ongeveer overeenkomt, dan wordt dus:

$$n=0{,}947\frac{1+x}{1+x\beta}\ ; \qquad m=\frac{8}{7}n \quad \ldots\ldots \quad (c)$$

Daar nu volgens (5)

$$\left.\begin{aligned} n &= 1+\frac{3x}{2(x+1)}\beta(1\beta-)(x+\varphi)+ \\ &\quad +\frac{1}{2(x+1)^2}\beta(1-\beta)(1+2(x-1)\beta-3x\beta^2)(x+\varphi)^3 \\ m &= 1+\frac{1}{x+1}\beta(1-\beta(x+\varphi)^2 \end{aligned}\right\} \quad \ldots (5)$$

is, zoo kan men uit bovenstaande vergelijkingen, met een willekeurig aangenomen waarde van x, de waarden van β en φ vinden.

Zoo vinden wij b.v. met $\underline{x=1}$ de waarden

$$\underline{\beta=0{,}9547}\ ; \quad \underline{\varphi=1.227.}$$

Immers dan wordt $n=0{,}947\times\frac{2}{1{,}955}=0{,}969$; $m=\frac{8}{7}n=1{,}107$, terwijl uit (5) eveneens volgt:

$$n = 1 + \frac{3}{4} \beta (1-\beta)(1+\varphi) + \frac{1}{8} \beta (1-\beta)(1-3\beta^2)(1+\varphi)^3$$

$$= 1 + \frac{3}{4} \times 0{,}04325 \times 2{,}227 - \frac{1}{8} \times 0{,}04325 \times 1{,}7344 \times (2{,}227)^3$$

$$= 1 + 0{,}0722 - 0{,}1036 = 0{,}969.$$

En wat m betreft:

$$m = 1 + \frac{1}{2} \beta (1-\beta)(1+\varphi)^2 = 1 + \frac{1}{2} \times 0{,}04325 \times (2{,}227)^2$$

$$= 1 + 0{,}1072 = 1{,}107.$$

Uit $\varphi = (1+\beta) \dfrac{\Delta b}{v-b}$ vindt men dan verder voor $\dfrac{\Delta b}{v-b}$ de waarde $\dfrac{1{,}227}{1{,}955} = \underline{0{,}628}$.

Deze waarde is waarschijnlijk te hoog. Immers stelt men $\dfrac{v_k}{b_k}$ op ongeveer 2,1, dan is, daar b_k bij benadering $= b_g = 4\varrho$ is ($\varrho =$ eigenlijke volume der moleculen), $v_k = 8{,}4\,\varrho$. Het grensvolume b_0 bij $v = b$ ($=$ dat der complexe moleculen b_1) is derhalve ongeveer $\dfrac{1}{4} \times 8{,}4\,\varrho = 2{,}1\,\varrho$, aangezien voor dit grensvolume in de meeste gevallen een waarde wordt gevonden in de nabijheid van $^1/_4$ van die van het kritisch volume.

Daar nu $b_g = \nu b_2 = 4\varrho$ is, en $b_0 = b_1 = 2{,}1\varrho$, zoo is $\Delta b = -b_1 + \nu b_2 = 1{,}9\varrho$, en derhalve

$$\frac{\Delta b}{b_g} = \frac{1{,}9}{4} = 0{,}475.$$

Voor $\dfrac{\Delta b}{v-b}$ vinden wij dus, $\dfrac{\Delta b}{b_k} = \dfrac{\Delta b}{b_g}$ onderstellende:

$$\frac{\Delta b}{v_k - b_k} = \frac{\dfrac{\Delta b}{b_k}}{\dfrac{v_k}{b_k} - 1} = \frac{0{,}475}{2{,}1-1} = 0{,}43.$$

De waarde 0,63, welke wij boven vonden, is dus te hoog. Maar wij mogen aan deze omstandigheid niet te veel gewicht hechten, daar het zeer goed mogelijk is dat bij lagere temperaturen en geringere volumina, waar associatie tot gemiddeld grootere molecuulcomplexen zal intreden, en x dus een grootere waarde verkrijgt, φ *van zelf* zal afnemen. Wij maakten er boven reeds opmerkzaam op dat de grootheid x eigenlijk veranderlijk is, en dat wij die, ter ver-

eenvoudiging der beschouwingen, slechts in de nabijheid van het kritische punt voorloopig als standvastig zouden beschouwen.

Voor wij evenwel verder gaan, en de voorgaande berekening herhalen voor $x=2$, zullen wij eerst met de gevonden waarden van m en n de verhouding $\frac{v_k}{b_k}$ berekenen, alsmede de factoren van $\frac{8}{27}\frac{a}{b_k}$ en $\frac{1}{27}\frac{a}{b_k^2}$ resp. in de uitdrukkingen voor RT_k en p_k. Wij hebben n.l. volgens (6):

$$\frac{v_k}{b_k}=\frac{3m^2}{3m^2-2n}=\frac{3\times(1{,}107)^2}{id-2\times 0{,}969}=\frac{3{,}678}{1{,}740}=\underline{2{,}114}.$$

Wij zien dus, dat de gewone associatietheorie, al is β slechts weinig verschillend van 1, en wijken daardoor ook m en n slechts weinig van de eenheid af, *volkomen in staat is, de zeer belangrijke verlaging te verklaren van de verhouding* $v_k : b_k$ *van* 3 *tot op ongeveer* 2,1, een waarde welke geheel overeenstemt met de door verschillende onderzoekers op grond van andere overwegingen berekende waarde. Wij kunnen alzoo zeggen, dat de waarden van β en φ, welke wij oorspronkelijk uit $f=7$ en $\mu=0{,}265$ berekend hebben, ook *omgekeerd* in staat zijn, $v_k : b_k$ van 3 op 2,1, f van 4 op 7, en μ van $=$ 0,375 op 0,265 te brengen, iets waarin, zooals wij weten, de gewone theorie der schijnbare verkleining met de coëfficienten α, β, etc. in de uitdrukking $b=b_g\left(1-\alpha\frac{b_g}{v}+\beta\left(\frac{b_g}{v}\right)^2-\text{etc.}\right)$ steeds heeft gefaald. (zie ook TEYLER, 1901, „Sur l'influence des corrections etc.", p. 1—10, vooral p. 10 boven).

Worden in formule (7) a en b_k betrokken op enkelvoudige moleculaire hoeveelheden, dan komt er in het tweede lid nog een factor $1+x\,(=\nu)$ bij, en verkrijgen wij:

$$RT_k=\frac{1+x}{1+x\beta}\,\frac{8}{27}\frac{a}{b_k}\,\frac{n^2(3m^2-2n)}{m^5}.$$

Den factor van $\frac{8}{27}\frac{a}{b_k}$ derhalve f_1 stellende, zoo vinden wij voor $x=1$, daar $\frac{n}{m}=\frac{7}{8}$ is:

$$f_1=\frac{2}{1{,}955}\times\left(\frac{7}{8}\right)^2\frac{3\times(1{,}107)^2-2\times 0{,}969}{(1{,}107)^3},$$

derhalve

$$f_1=1{,}023\times\frac{49}{64}\times\frac{1{,}740}{1{,}357}=\underline{1{,}004.}$$

Dit stemt volkomen overeen met de opmerking van V. D. WAALS dat n.l. — al wordt $v_k = 2{,}1\, b_k$ in plaats van $3b_k$ — RT_k toch weer met groote benadering $= \frac{8}{27}\frac{a}{b_k}$ wordt.

Verder is volgens (8):

$$p_k = \frac{1}{27}\frac{a}{b_k^2}\frac{(3m^2-2n)^2\,(4n-3m)}{m^5},$$

en alzoo de factor van $\frac{1}{27}\frac{a}{b_k^2}$:

$$f_2 = \frac{(1{,}740)^2 \times 0{,}5536}{1{,}226 \times 1{,}357} = \frac{1{,}676}{1{,}664} = \underline{1{,}007}.$$

Ook hier blijkt opnieuw, dat ook p_k benaderd $= \frac{1}{27}\frac{a}{b_k^2}$ blijft.

Clarens, 22 Aug. 1911. (*Wordt vervolgd*).

Wiskunde. — De Heer W. KAPTEYN biedt eene mededeeling aan van den Heer M. J. VAN UVEN: „*Homogene lineaire differentiaalvergelijkingen van de tweede orde met gegeven betrekking tusschen twee particuliere integralen.*" (1ste Mededeeling).

(Mede aangeboden door den Heer JAN DE VRIES).

We beschouwen de homogene lineaire differentiaalvergelijking van de tweede orde

$$\frac{d^2x}{dt^2} + p\,(t)\frac{dx}{dt} + q\,(t)\,x = 0. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (A)$$

Vervangen we de onafhankelijk veranderlijke t door een andere, T, die met t samenhangt door de betrekking

$$T = f\,(t), \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

dan gaat, krachtens de formules

$$\frac{dx}{dt} = \frac{dx}{dT}\cdot\frac{df}{dt} \quad , \quad \frac{d^2x}{dt^2} = \frac{d^2x}{dT^2}\cdot\left(\frac{df}{dt}\right)^2 + \frac{dx}{dT}\cdot\frac{d^2f}{dt^2},$$

de differentiaalvergelijking (A) over in

$$\frac{d^2x}{dT^2} + \frac{f'' + pf'}{f'^2}\frac{dx}{dT} + \frac{q}{f'^2}x = 0,$$

waarbij $\frac{df}{dt} = f'$, $\frac{d^2f}{dt^2} = f''$ is gesteld.

De nieuwe coëfficienten zijn dus

$$P=\frac{f''+pf'}{f'^2}\quad,\quad Q=\frac{q}{f'^2}.\quad\ldots\quad(2)$$

Stellen we

$$\frac{dQ}{dT}=Q'\quad,\quad\frac{dq}{dt}=q',$$

dan komt er

$$Q'=\frac{dQ}{dt}\cdot\frac{dt}{dT}=\frac{1}{f'}\frac{dQ}{dt}=\frac{q'f'-2qf''}{f'^4}$$

en

$$Q'+2PQ=\frac{q'+2pq}{f'^3},$$

zoodat

$$\frac{Q'+2PQ}{Q^{\frac{3}{2}}}=\frac{q'+2pq}{q^{\frac{3}{2}}}=I.\quad\ldots\ldots\quad(3)$$

De differentiaalvorm I blijft derhalve invariant bij den overgang van de eene onafhankelijk veranderlijke op de andere.

Uit de tweede vergelijking (2) vinden we nog

$$\sqrt{Q}=\frac{\sqrt{q}}{f'}=\frac{dt}{dT}\sqrt{q},$$

of

$$\sqrt{Q}\,.\,dT=\sqrt{q}\,.\,dt=d\tau\quad\ldots\ldots\quad(4)$$

De functie τ blijft (behoudens een niet-wezenlijke additieve constante) eveneens invariant bij bovengenoemde transformatie.

De vorm I, geschreven als functie van τ, heeft derhalve een gedaante, welke onafhankelijk is van de gekozen onafhankelijk veranderlijke; hij zal dus kenmerkend zijn voor het verband, dat tusschen twee particuliere integralen bestaat.

Alle functies, die uitsluitend uit I en τ zijn opgebouwd of daarvan zijn afgeleid, zooals $\frac{dI}{d\tau},\frac{d^2I}{d\tau^2},\ldots\int I d\tau$ enz. zullen evenzeer bestand zijn tegen transformatie der onafhankelijk veranderlijke.

Kiezen we nu τ als onafhankelijk veranderlijke, dan is volgens (4) $f'=\sqrt{q}$, dus volgens (2) $Q=1$, en krachtens (3) $I=2P$, dus $P=\frac{1}{2}I$. De differentiaalvergelijking (A) neemt zoodoende dezen standaardvorm aan:

$$\frac{d^2x}{d\tau^2}+\frac{I(\tau)}{2}\frac{dx}{d\tau}+x=0.\quad\ldots\ldots\quad(B)$$

Daar in deze vergelijking slechts I en τ optreden, zullen alle invariante functies (die klaarblijkelijk opgebouwd zijn uit de coëffi-

cienten en de onafhankelijk veranderlijke) uitgedrukt kunnen worden in I en τ.

Beschouwen we nu den z.g. *kanonischen* vorm der differentiaalvergelijking, d. i. den vorm, waarin de coëfficient van $\frac{dx}{dt}$ nul is:

$$\frac{d^2x}{dt_1^{\,2}} + q_1(t_1)\,x = 0\,, \qquad \ldots\ldots\ldots \quad (C)$$

dan merken we op, dat uit (2) volgt

$$\frac{dt_1}{dt} = f' = e^{-\int p dt} \quad \text{of} \quad dt_1 = e^{-\int p dt}\,dt \quad \ldots \quad (5)$$

en

$$q_1 = q\,e^{2\int p dt} \qquad \ldots\ldots\ldots \quad (6)$$

De uitdrukkingen (5) en (6) voor dt_1 en q_1 zullen kenmerkend zijn voor het tusschen de particuliere integralen bestaande verband en derhalve invariant zijn, d. w. z.

$$e^{-\int PdT}\,dT = e^{-\int pdt}\,dt$$

en

$$Q\,e^{2\int PdT} = q\,e^{2\int pdt}\,.$$

Laten we dit ten overvloede nog even aantoonen.

$$PdT = \frac{\frac{d^2T}{dt^2} + p\frac{dT}{dt}}{\left(\frac{dT}{dt}\right)^2}\,dT = \left[-\frac{d}{dt}\left(\frac{dt}{dT}\right) + p\,\frac{dt}{dT}\right] dT = -\frac{d\left(\frac{dt}{dT}\right)}{\frac{dt}{dT}} + pdt =$$

$$= -\,d\log\frac{dt}{dT} + pdt,$$

dus

$$e^{-\int PdT} = \frac{dt}{dT}\,e^{-\int pdt}$$

of

$$e^{-\int PdT}\,dT = e^{-\int pdt}\,dt.$$

Verder hebben we

$$e^{2\int PdT} = \left(\frac{dt}{dT}\right)^{-2} e^{2\int pdt},$$

terwijl

$$\left(\frac{dt}{dT}\right)^2 = \frac{Q}{q},$$

zoodat

$$Q\, e^{2\int PdT} = q\, e^{2\int pdt}.$$

Om dt_1 en q_1 in I en τ uitgedrukt te krijgen, behoeven we slechts uit te gaan van den standaardvorm (B), d. w. z. in (5) en (6) $p = \frac{I}{2}$, $q = 1$, $dt = d\tau$ te stellen. Er komt dan

$$dt_1 = e^{-\frac{1}{2}\int I d\tau} d\tau \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (7)$$

$$q_1 = e^{\int I d\tau} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (8)$$

In plaats van I en τ hadden we ook q_1 en t_1 als standaardfuncties kunnen kiezen. De uitdrukkingen voor I en τ in q_1 en t_1 verkrijgen we het gemakkelijkst uit (3) en (4). Deze vergelijkingen leveren

$$d\tau = \sqrt{q_1} \cdot dt_1 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (9)$$

$$I = q_1^{-\frac{3}{2}} \frac{dq_1}{dt_1} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (10)$$

Gaan we nu van de in den algemeenen vorm (A) gegeven differentiaalvergelijking uit, dan maakt de bepaling van I als functie van t *geen* integratie noodig, terwijl we om τ als functie van t te krijgen, slechts éénmaal hebben te integreeren. De vorming van I als functie van τ (door eliminatie van t) vereischt dus slechts *één* integratie.

De constructie van q_1 als functie van t_1 verlangt daarentegen (zie (5) en (6)) twee integraties. Het zal dus in 't algemeen gemakkelijker zijn $I(\tau)$ dan $q_1(t_1)$ te vinden.

Denken we ons nu een betrekking tusschen twee particuliere integralen gegeven, dan kunnen we ons tot taak stellen den vorm van $I(\tau)$ of van $q_1(t_1)$ te zoeken. Dikwijls zal dan $I(\tau)$ gemakkelijker te bepalen zijn dan $q_1(t_1)$. Vandaar dat we in vele gevallen met den standaardvorm (B) zullen werken. Maar ook de kanonische vorm zal, door zijn grootere beknoptheid, ons dikwijls van dienst kunnen zijn.

We zullen nu onderstellen, dat het verband tusschen twee particuliere integralen $x(t)$ en $y(t)$ van (A) gegeven is in een der beide volgende gedaanten

$$y = \varphi(x) \quad \text{. . . . .} \quad (11)$$

of

$$F(x, y) = 0. \quad \text{. . . . .} \quad (12)$$

Deze laatste vergelijking zal in 't bijzonder tot grondslag dienen, wanneer $F(x, y) = 0$ een *algebraïsche* vergelijking van den n^{en} graad is. In dit geval zullen we haar gelijkslachtig maken door invoering van den homogeniteitsfactor z (waarbij na afloop der bewerkingen $z = 1$ gesteld wordt), en haar aldus schrijven:

$$F(x, y, z) = 0. \quad \text{. . . . .} \quad (13)$$

Ons eerste werk is de functies I en q_1 te gaan uitdrukken in een der beide integralen, bijv. x. We beginnen met de vergelijking (11) en voeren de volgende afkortingen in:

$$\frac{d\varphi}{dx} = \varphi_x \; \frac{d^2\varphi}{dx^2} = \varphi_{xx}, \ldots ; \frac{dx}{dt_1} = x', \frac{d^2x}{dt_1^{\,2}} = x'', \frac{dy}{dt_1} = y', \frac{d^2y}{dt_1^{\,2}} = y'', \frac{dq_1}{dt_1} = q_1' \text{ enz.};$$

$$\frac{dx}{d\tau} = \dot{x}, \; \frac{d^2x}{d\tau^2} = \ddot{x}, \; \frac{dy}{d\tau} = \dot{y}, \; \frac{d^2y}{d\tau^2} = \ddot{y}, \; \frac{dI}{d\tau} = \dot{I} \text{ enz.}$$

De beide functies $x(t_1)$ en $y(t_1)$ voldoen aan de differentiaalvergelijking, welke we in den kanonischen vorm schrijven:

$$x'' + q_1 x = 0, \quad \text{. . . . .} \quad (C_1)$$

$$y'' + q_1 y = 0. \quad \text{. . . . .} \quad (C_2)$$

Hieruit volgt

$$y'' x - x'' y = 0$$

of

$$y' x - x' y = c. \quad \text{. . . . .} \quad (14)$$

Vatten we x en y op als (rechthoekige) coördinaten, dan stelt (11) een zekere kromme voor. Bij elk punt dezer kromme behoort een zekere x, dus een zekere t_1. Beschouwen we nu den voerstraal die een punt van de kromme met den oorsprong O verbindt, dan zal deze bij 't doorloopen der kromme een perk beschrijven, waarvan 't element dS gelijk is aan $\frac{1}{2}(x\,dy - y\,dx)$. Voor vergelijking (14) kunnen we dus schrijven:

$$2\frac{dS}{dt_1} = c$$

of

$$t_1 = \frac{2}{c} S, \quad \text{. . . . .} \quad (15)$$

waarbij de integratieconstante in verband met de keuze van de nulrichting van den voerstraal nul is gesteld.

De vergelijking (15) drukt nu uit, *dat de kanonische veranderlijke* t_1 *evenredig is met het door den voerstraal uit O beschreven perk.*

Bedenken we, dat

$$y' = \varphi_x x' \quad , \quad y'' = \varphi_x x'' + \varphi_{xx} x'^2,$$

dan hebben we volgens (14)

$$(x\varphi_x - \varphi)\, x' = c\,, \qquad \qquad (16)$$

terwijl uit (C_2) volgt

$$\varphi_x\, x'' + \varphi_{xx}\, x'^2 + q_1\, \varphi = 0.$$

Eliminatie van x'' met behulp van (C_1) levert dan

$$x'^2 = \frac{x\varphi_x - \varphi}{\varphi_{xx}}\, q_1 \qquad \qquad (17)$$

Door uit (16) en (17) x' te verdrijven, komen we ten slotte tot

$$q_1 = \frac{c^2 \varphi_{xx}}{(x\varphi_x - \varphi)^3} \qquad \qquad (18)$$

Voor dt_1 vinden we de uitdrukking

$$dt_1 = \frac{1}{c}(x\varphi_x - \varphi)\, dx, \qquad \qquad (19)$$

waaruit we besluiten, dat *de differentiaalvergelijking* (C) *door ééne enkele quadratuur opgelost kan worden, zoodra men weet, welk verband er tusschen twee particuliere integralen bestaat.*

We gaan nu $d\tau$ en I als functies van x berekenen.

Uit (9) volgt

$$d\tau = c\, \frac{\varphi_{xx}^{\frac{1}{2}}}{(x\varphi_x - \varphi)^{\frac{3}{2}}} \cdot \frac{1}{c}(x\varphi_x - \varphi)\, dx = dx \,.\, \sqrt{\frac{\varphi_{xx}}{x\varphi_x - \varphi}},$$

of, als we

$$\frac{\varphi_{xx}}{x\varphi_x - \varphi} = \psi(x) \qquad \qquad (20)$$

stellen,

$$d\tau = \sqrt{\psi}\,.\, dx \qquad \qquad (21)$$

Volgens (10) geldt

$$I = q_1^{-\frac{3}{2}} \frac{dq_1}{dt_1} = -2 \frac{d}{dt_1}\left(q_1^{-\frac{1}{2}}\right) = -2 \frac{d}{dx}\left(q_1^{-\frac{1}{2}}\right) \cdot \frac{dx}{dt_1},$$

of, krachtens (18) en (19),

$$q_1 = c^2 \frac{\psi}{(x\varphi_x - \varphi)^2},$$

$$I = -\frac{2}{c}\frac{d}{dx}\left(\frac{xq_x - q}{\psi^{\frac{1}{2}}}\right) \cdot \frac{c}{xq_x - q} = \frac{-2}{xq_x - q} \cdot \frac{d}{dx}\left\{(xq_x - q)\,\psi^{-\frac{1}{2}}\right\} =$$

$$= -2\frac{d}{dx}\left(\psi^{-\frac{1}{2}}\right) - \frac{2\psi^{-\frac{1}{2}}}{xq_x - q}\frac{d}{dx}(xq_x - q) = \psi^{-\frac{3}{2}}\psi_x - \frac{2\psi^{-\frac{1}{2}}}{xq - q_x} \cdot xq_{xx} =$$

$$= \psi^{-\frac{3}{2}}\psi_x - 2x\psi^{\frac{1}{2}},$$

dus

$$I = \frac{\psi_x - 2x\psi^2}{\psi^{\frac{3}{2}}}, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (22)$$

of, volgens (20),

$$I = \frac{(xq_x - q)\,q_{xxx} - 3xq_{xx}^2}{q_{xx}^{\frac{3}{2}}\,(xq_x - q)^{\frac{1}{2}}} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad , \quad (23)$$

Wanneer we thans de vergelijking $F(x,y) = 0$ of $F(x,y,z) = 0$ aan onze beschouwingen ten grondslag leggen, vinden we allereerst

$$F_x\,x' + F_y\,y' = 0.$$

Verstaan we onder ϱ een voorloopig niet nader bepaalde functie van t_1, dan kunnen we stellen

$$x' = \varrho F_y \quad , \quad y' = -\,\varrho F_x \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (24)$$

De vergelijking (14) leert ons dan:

$$-\,\varrho(F_x x + F_y y) = c,$$

of, met behulp van de homogene vergelijking (13),

$$\varrho F_z = c,$$

dus

$$\varrho = \frac{c}{F_z}, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (25)$$

en

$$\frac{dx}{dt_1} = \frac{cF_y}{F_z}, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (26)$$

of

$$dt_1 = \frac{F_z dx}{czF_y}, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (27)$$

waarbij de factor z in den noemer ter wille van de gelijkslachtigheid is ingevoerd,

Differentiatie van (26) naar t_1 levert

27

$$x'' = c\,\frac{F_z F_y' - F_y F_z'}{F_z^2} = c\,\frac{F_z(F_{xy}x' + F_{yy}y') - F_y(F_{xz}x' + F_{yz}y')}{F_z^2} =$$

$$= \frac{c\varrho}{F_z^2}\,[F_z(F_{xy}F_y - F_{yy}F_x) - F_y(F_{xz}F_y - F_{yz}F_x)]$$

$$= \frac{c^2}{F_z^3}\,[F_z(F_{xy}F_y - F_{yy}F_x) - F_y(F_{xz}F_y - F_{yz}F_x)].$$

Door toepassing van de formules

$$(n-1)F_x = xF_{xx} + yF_{xy} + F_{xz} \text{ enz.},$$

$$n(n-1)F = x^2F_{xx} + 2xyF_{xy} + y^2F_{yy} + 2xF_{xz} + 2yF_{yz} + F_{zz} = 0$$

kan de voım tusschen [ ] herleid worden tot

$$-\frac{x}{(n-1)^2}\begin{vmatrix} F_{xx}, & F_{xy}, & F_{xz} \\ F_{xy}, & F_{yy}, & F_{yz} \\ F_{xz}, & F_{yz}, & F_{zz} \end{vmatrix}.$$

Stellen we nog

$$\begin{vmatrix} F_{xx}, & F_{xy}, & F_{xz} \\ F_{xy}, & F_{yy}, & F_{yz} \\ F_{xz}, & F_{yz}, & F_{zz} \end{vmatrix} = H, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (28)$$

dan komt er

$$x'' = -\frac{c^2 H}{(n-1)^2 F_z^3}\,x,$$

zoodat uit (C) volgt

$$q_1 = \frac{c^2 z^3 H}{(n-1)^2 F_z^3}, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (29)$$

De factor z^3 dient om den graad van den teller gelijk aan dien van den noemer te maken.

Uit (9), (27) en (29) leiden we af

$$d\tau = q_1^{\frac{1}{2}}\,dt_1 = \frac{cz^{\frac{3}{2}}H^{\frac{1}{2}}}{(n-1)F_z^{\frac{3}{2}}}\cdot\frac{F_z dx}{czF_y}$$

of

$$d\tau = \frac{z^{\frac{1}{2}}H^{\frac{1}{2}}}{(n-1)F_z^{\frac{1}{2}}F_y}\,dx \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (30)$$

Voor I vinden we

$$I = -2\frac{d}{dt_1}\left(q_1^{-\frac{1}{2}}\right) = -\frac{2(n-1)}{c}\frac{d}{dt_1}\left(\frac{F_z^{\frac{3}{2}}}{H^{\frac{1}{2}}}\right) = \frac{(n-1)F_z^{\frac{1}{2}}}{cH^{\frac{3}{2}}}(F_zH'-3HF_z')$$

$$= \frac{(n-1)F_z^{\frac{1}{2}}}{cH^{\frac{3}{2}}}\varrho\,[F_z(H_xF_y-H_yF_x) - 3H(F_{xz}F_y-F_{yz}F_x)] =$$

$$= \frac{n-1}{F_z^{\frac{1}{2}}H^{\frac{3}{2}}}[F_z(H_xF_y-H_yF_x) - 3H(F_{xz}F_y-F_{yz}F_x)],$$

of, als we stellen:

$$F_z(H_xF_y-H_yF_x) - 3H(F_{xz}F_y-F_{yz}F_x) = G, \quad . \quad . \quad (31)$$

$$I = \frac{(n-1)\,G}{z\,F_z^{\frac{1}{2}}H^{\frac{3}{2}}} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (32)$$

waarbij de factor z er voor zorgt, dat de graad van den noemer even hoog is als die van den teller.

Alvorens tot een bespreking van bijzondere vergelijkingen $y=\varphi(x)$ of $F(x,y)=0$ over te gaan, wenschen we een paar algemeene opmerkingen te maken,

Daar de functies

$$\left.\begin{aligned}\xi &= \alpha x + \beta y\\ \eta &= \gamma x + \delta y\end{aligned}\right\} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (33)$$

eveneens aan de gegeven differentiaalvergelijking voldoen, zal de vergelijking

$$\eta = \varphi(\xi)$$

of

$$\gamma x + \delta y = \varphi(\alpha x + \beta y)$$

dezelfde functies $I(\tau)$ en $q_1(t_1)$ moeten bepalen als $y=\varphi(x)$.

Nu ondergaat de kromme $y=\varphi(x)$ door de substituties (33) een homogene lineaire transformatie, waarbij derhalve de lijn in 't oneindige en de oorsprong onveranderd blijven.

Het ligt daarom voor de hand, dat het gedrag van de kromme ten opzichte van deze invariante elementen bijzonder op den voorgrond zal treden. De vorm der functies $I(\tau)$ en $q_1(t_1)$ zal dus in hoofdzaak beheerscht worden door de onderlinge ligging van de oneindig ver gelegen punten en van de raakpunten der raaklijnen uit den oorsprong. Inderdaad lezen we uit (29) 1°. dat q_1 een oneindige waarde krijgt in de punten, waarvoor tegelijk geldt $F=0$ en $F_z=0$, d.i. in de raakpunten der raaklijnen uit den oorsprong;

2°. dat φ_1 verdwijnt in de punten, die gelijktijdig voldoen aan $F=0$ en $z=0$, d.i. in de oneindig ver gelegen punten, terwijl 3°. φ_1 ook nul wordt in de punten, die aangewezen worden door $F=0$ en $H=0$, d.i. in de buigpunten. Daarentegen leert ons (32), dat I oneindig wordt in de oneindig ver gelegen punten, in de raakpunten der raaklijnen uit den oorsprong en in de buigpunten.

Dat de rol, welke de punten in 't oneindige spelen, gemakkelijker uit (29) en (32) dan uit (18) en (23) kan worden bestudeerd, is een der voornaamste redenen, waarom we ook de vergelijking $F(x,y)=0$ in onze beschouwingen hebben opgenomen.

Wiskunde. — De Heer J. C. KLUYVER biedt eene mededeeling aan van den Heer J. DROSTE: „*Over een uitbreiding van de integraalstelling van* FOURIER."

(Mede aangeboden door den Heer P. H. SCHOUTE).

Zooals bekend is, wordt voor een uitgebreide klasse van functie's $f(x)$ de vergelijking

$$f(x)=\int_0^\infty d\alpha\int_a^b \psi(x,y,\alpha)\,f(y)\,dy$$

een identiteit in x, wanneer men $b=-a=\infty$ en $\psi(x,y,\alpha)=\cos\alpha(x-y)$ stelt; men verkrijgt zoo het integraaltheorema van FOURIER, dat beschouwd kan worden als een grensgeval van de reeksen van FOURIER.

In de theorie der integraalvergelijkingen hebben HILBERT en SCHMIDT reeksontwikkelingen bewezen, waarvan die van FOURIER bijzondere gevallen zijn. Hier volgt een stelling, die op een dergelijke wijze een uitbreiding is van het integraaltheorema van FOURIER.

$K(x,y)$ zij een continue symmetrische kern, $\varphi_1(x),\ldots,\varphi_\nu(x),\ldots$ een volledig stelsel van genormeerde orthogonale functie's van die kern en behoorende bij de integratiegrenzen a en b, en $\lambda_1,\ldots,\lambda_\nu,\ldots$ de overeenkomstige hoofdwaarden („Eigenwerte"). Daar

$$K^{(2)}(x,y)=\int_a^b K(x,\xi)\,K(\xi,y)\,d\xi$$

is, heeft men

$$K^{(2)}(x,y)=\sum_{\nu=1}^{\infty}\varphi_\nu(y)\int_a^b K^{(2)}(x,z)\,\varphi_\nu(z)\,dz=\sum_{\nu=1}^{\infty}\frac{\varphi_\nu(x)\,\varphi_\nu(y)}{\lambda_\nu^2}$$

en is er bij gegeven x en positieve ε een rangnummer zóó, dat voor n grooter dan dat rangnummer en $a \leqq y \leqq b$:

$$\sum_{\nu=n}^{n+m} \left| \frac{\varphi_\nu(x)\,\varphi_\nu(y)}{\lambda_\nu^2} \right| < \varepsilon$$

is. Is $q \geqq 0$, dan is a fortiori

$$\sum_{\nu=n}^{n+m} \left| \frac{\varphi_\nu(x)\,\varphi_\nu(y)}{|\lambda_\nu|^{2+q}} \right| < \varepsilon.$$

Nu zij $\delta > 0$ en $g(\alpha)$ een zoodanige functie van α, dat voor $\alpha > 0$

$$|g(\alpha)| \leqq M \quad \text{en} \quad \left| \frac{g(\alpha)}{\alpha^{1+\delta}} \right| \leqq N$$

benevens

$$\int_0^\infty \frac{g(\alpha)}{\alpha^{1+\delta}}\, d\alpha = A$$

is: dan is ook

$$\left| \frac{g\left(\dfrac{\alpha}{|\lambda_\nu|^{2+q}}\right)}{\left(\dfrac{\alpha}{|\lambda_\nu|^{2+q}}\right)^{1+\delta}} \right| \leqq N$$

en bijgevolg convergeert de reeks

$$\psi(x, y, \alpha) = \sum_{\nu=1}^{\infty} \varphi_\nu(x)\,\varphi_\nu(y)\, \frac{g\left(\dfrac{\alpha}{|\lambda_\nu|^{2+q}}\right)}{A\alpha^{1+\delta}} \cdot |\lambda_\nu|^{(2+q)\delta}$$

absoluut en bij vaste x uniform in (y, α). Is dus $f(y)$ een continue functie van y en is $m > 0$, dan heeft men

$$\int_0^m d\alpha \int_a^b \psi(x, y, \alpha) f(y) dy = \sum_{\nu=1}^{\infty} \varphi_\nu(x) \int_a^b \varphi_\nu(y) f(y) dy \int_0^m \frac{|\lambda_\nu|^{(2+q)\delta}}{A} \cdot \frac{g\left(\dfrac{\alpha}{|\lambda_\nu|^{2+q}}\right)}{\alpha^{1+\delta}}\, d\alpha$$

en dus

$$\int_0^m d\alpha \int_a^b \psi(x\, y, \alpha)\, f(y) dy - \sum_{\nu=1}^{\infty} \varphi_\nu(x) \int_a^b \varphi_\nu(y)\, f(y) dy$$

$$= \left| \sum_{\nu=1}^{\infty} \left(1 - \int_0^m \frac{|\lambda_\nu|^{(2+q)\delta}}{A} \cdot \frac{g\left(\dfrac{\alpha}{|\lambda_\nu|^{2+q}}\right)}{\alpha^{1+\delta}}\, d\alpha \right) \varphi_\nu(x) \int_a^b \varphi_\nu(y)\, f(y)\, dy \right|, \quad (1)$$

indien de beide hierin voorkomende sommen convergeeren. Stelt men

$$\beta = \frac{\alpha}{|\lambda_\nu|^{2+q}},$$

dan wordt

$$1 - \int_0^m \frac{|\lambda_\nu|^{(2+q)\delta}}{A} \frac{g\left(\frac{\alpha}{|\lambda_\nu|^{2+q}}\right)}{\alpha^{1+\delta}} d\alpha = 1 - \frac{1}{A} \int_0^{\frac{m}{|\lambda_\nu|^{2+q}}} g(\beta) \frac{d\beta}{\beta^{1+\delta}} =$$

$$= \frac{1}{A} \int_{\frac{m}{|\lambda_\nu|^{2+q}}}^{\infty} \frac{g(\beta)}{\beta^{1+\delta}} d\beta \leq \frac{M}{A\delta} \cdot \frac{|\lambda_\nu|^{(2+q)\delta}}{m^\delta}.$$

Nu zij p een geheel getal zóó, dat

$$1 + (2+q)\,\delta \leq p < (2+q)\,\delta + 2 \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (2)$$

Men heeft dan, indien

$$f(x) = \int_a^b K^{(p)}(x,y)\, h(y)\, dy$$

is en $h(y)$ continu is,

$$\int_a^b \varphi_\nu(y)\, f(y)\, dy = \int_a^b \varphi_\nu(y) \int_a^b K^{(p)}(y,\xi)\, \varphi(\xi)\, d\xi$$

$$= \int_a^b h(\xi)\, d(\xi) \int_a^b K^{(p)}(y,\xi)\, \varphi_\nu(y)\, dy = \frac{1}{\lambda^p} \int_a^b h(\xi)\, \varphi_\nu(\xi)\, d\xi$$

en dus is het tweede lid van (1) gelijk of kleiner dan

$$\sum_{\nu=1}^{\infty} \left| \frac{M}{A\delta m^\delta} \frac{1}{|\lambda_\nu|^{p-(2+q)\delta}} \varphi_\nu(x) \int \varphi_\nu(\xi)\, h(\xi)\, d\xi \right| \qquad (|\lambda| \text{ kleinste } |\lambda_\nu|)$$

$$< \frac{1}{A\delta m^\delta\, \lambda^{p-(2+q)\delta-1}} \sum_{\nu=1}^{\infty} \left| \int_a^b K(x,y)\, \varphi_\nu(y)\, dy \int_a^b \varphi_\nu(\xi)\, h(\xi)\, d\xi \right|.$$

De hierin voorkomende som convergeert volgens § 2 van SCHMIDT's artikel over integraalvergelijkingen in de Math. Ann. Bnd 63, terwijl uit de gemaakte onderstellingen omtrent $f(y)$ volgt, dat de som in het eerste lid van (1) gelijk is aan $f(x)$. Voor $lim\, m = \infty$ volgt dus uit (1)

$$f(x) = \int_0^\infty d\alpha \int_a^b \psi(x,y,\alpha)\, f(y)\, dy \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (3)$$

Uit (2) volgt, dat de kleinste waarde van p twee is. Neemt men nu bijvoorbeeld $q=0$, $\delta=\frac{1}{2}$, $g(\alpha)=\sin^2\alpha$, dan is $M=1$, $N<\sqrt{\pi}$ en

$$A=\int_0^\infty \frac{\sin^2\alpha}{\alpha^{3/2}}\,d\alpha=\sqrt{\pi}$$

Is dus $f(x)$ een continue functie in x, waarvoor de integraalververgelijking der eerste soort

$$f(x)=\int_a^b K^{(2)}(x,y)\,h(y)\,dy$$

een continue oplossing $h(y)$ heeft, dan geldt (3), indien men stelt:

$$\psi(x,y,\alpha)=\frac{1}{\sqrt{\pi}}\sum_{\nu=1}^{\pi}\varphi_\nu(x)\,\varphi_\nu(y)\,|\lambda_\nu|\,\frac{\sin^2(\alpha/\lambda_\nu^2)}{\alpha^{3/2}}\,.$$

Stelt men echter $q=0$, $\delta=1$, $g(\alpha)=\sin^2\alpha$, dan wordt $M=N=1$ en

$$A=\int_0^\infty \frac{\sin^2\alpha}{\alpha^2}\,d\alpha=\frac{\pi}{2}$$

en dus

$$\psi=\frac{2}{\pi}\sum_{\nu=1}^{\infty}\lambda_\nu^2\,\varphi_\nu(x)\,\varphi_\nu(y)\,\frac{1}{\alpha^2}\,\sin^2(\alpha/\lambda_\nu^2),$$

terwijl $p=3$ is.

Men ziet gemakkelijk in, dat na een keus van q en δ, men steeds volstaan kan met te nemen:

$$g(\alpha)=(\sin^2\alpha)^{\frac{1+\delta}{2}},$$

of ook, indien r geheel is en

$$1+\delta\leq r<2+\delta,$$

$$g(\alpha)=\sin^r\alpha.$$

Een ander voorbeeld is

$$\psi=\frac{2}{\pi}\sum_{\nu=1}^{\infty}\frac{\varphi_\nu(x)\,\varphi_\nu(y)}{\lambda_\nu^2+\dfrac{\alpha^2}{\lambda_\nu^2}}\quad,\quad(p=2)$$

hetgeen men verkrijgt voor $q=0$ en $\delta=1$, indien men neemt $g(\alpha)=\dfrac{\alpha^{1+\delta}}{1+\alpha^{1+\delta}}$.

Scheikunde. — De Heer HOLLEMAN biedt namens de Heeren A. SMITS en H. L. DE LEEUW een mededeeling aan: *„Over het stelsel zwavel"*.

(Mede aangeboden door den Heer VAN DER WAALS).

Zooals door een van ons (SMITS)[1]) werd aangetoond heeft de studie van het stelsel *zwavel* feiten aan het licht gebracht, die de theorie van het verschijnsel allotropie komen ondersteunen. De tot heden aangevoerde feiten hadden alleen betrekking op den invloed van de opwarmingssnelheid op het smeltpunt, maar zeker was het, dat zwavel nog meer bewijsmateriaal zou kunnen leveren zoodat een voortzetting van het zwavel onderzoek van groot belang scheen, te meer, daar op deze wijze vermoedelijk een beter inzicht in de gecompliceerdheid van het stelsel verkregen zou kunnen worden.

In de allereerste plaats werd de invloed van de voorgeschiedenis op het overgangspunt nagegaan, omdat, zooals reeds vroeger werd aangegeven, de theorie der allotropie zulk een invloed voorspelt.[2])
Dit onderzoek nu leverde een ondubbelzinnig resultaat, daar bleek, dat het overgangspunt in sterke mate kan worden gewijzigd.

Zwavel werd in een dilatometer hoog verhit en daarop snel afgekoeld. Wanneer de zwavel de kamertemperatuur had bereikt, werd de dilatometer met de door REICHER [3]) aangegeven vloeistof, een oplossing van zwavel in terpentijn, gevuld en het overgangspunt bepaald.

Steeds werd gevonden, dat het overgangspunt aanvankelijk sterk was verlaagd, en bij een van onze proeven gelukte het dit punt kort na de vulling ruim **10**° verlaagd te vinden. Dit overgangspunt, dat natuurlijk een metastabiel overgangspunt is, steeg voortdurend met afnemende snelheid, zoodat eerst na **4** à 5 dagen het unaire overgangspunt was bereikt. Wij vonden als temperatuur van het unaire overgangspunt onder een druk van 1 atm. 95.45°, welke waarde klopt met die door REICHER gevonden n.l 95.6° bij **4** atmosferen druk of, gecorrigeerd, 95.45° bij **1** atmosfeer druk.

Raadplegen wij nu Fig. 2 van de mededeeling van een onzer (S.) in dit Verslag [4]), dan is gemakkelijk in te zien, wat er bij deze proef gebeurde, wanneer wij althans, om de zaak zoo eenvoudig mogelijk voor te stellen, een oogenblik aannemen, dat er steeds innerlijk evenwicht tusschen S_R en S_M bestaat.

Uitgaande van een punt op de lijn **L K** hebben wij beneden de

[1]) Versl. Kon. Akad. 26 Maart 1910, 808, Zeitsch. f. phys. chem. **76**, 421 (1911).
[2]) l. c. [3]) Dissertatie, Amsterdam (1883). [4]) p. 234.

temperatuur van het unaire smeltpunt het binaire smeltvlak bereikt, dus in een punt op de lijn Lg_3, en terwijl de vloeistof de lijn $g_3h_3l_5$ volgt, zou de vaste phase den weg volgen aangegeven door de lijn f_3s_6. In s_6 en l_5 aangekomen zal de transformatie $s_6 \rightarrow s_5 + l_5$ plaats grijpen, zoodat bij lagere temperaturen alleen rhombische mengkristallen en vloeistof kunnen koëxisteeren.

Nu zou dit alleen het geval zijn, wanneer S_μ zich inderdaad als komponent gedroeg, hetgeen niet het geval is, maar laten wij aannemen dat zoo snel is afgekoeld, dat S_μ zich practisch niet heeft kunnen omzetten, dan zal, wanneer de snelle afkoeling niet meer plaats heeft, als de temperatuur b.v. tot de gewone temperatuur is gedaald, de omzetting $S_\mu \rightarrow S_M$ zich laten gevoelen.

De vloeistofphase zal dus verdwijnen, hetgeen gepaard gaat met een voluumvermindering, en de vaste phase beweegt zich van de lijn $S_5 S_7$ naar links. Wanneer wij nu weer gaan opwarmen vóór dat de lijn voor het innerlijk evenwicht S_3S_2 is bereikt, zullen wij het overgangsvlak ergens tusschen S_5 en S_2 bereiken, en bij een temperatuur beneden die van het unaire overgangspunt zal rhombische zwavel zich in monokline omzetten, welke transformatie met een voluumvergrooting gepaard gaat. Door de altijd doorgaande omzetting van S_μ, die in de mengkristallen aanwezig is, zal de totaalsamenstelling echter voortdurend naar links verschuiven, waardoor de monokline mengkristalphase na eenigen tijd weer onder voluumvermindering verdwijnt, en het optreden van een nieuwe monokline phase eerst bij een hoogere temperatuur weer zal kunnen plaats hebben.

Het overgangsverschijnsel zal dus voortdurend naar hoogere temperaturen verschoven worden, totdat eindelijk de unaire overgangstemperatuur is bereikt. De hier beschreven verschijnselen werden op duidelijke wijze en in de verwachte volgorde waargenomen. Daar ongeveer bij 85° voor het eerst bij konstante temperatuur een zéér duidelijke voluumvermeerdering werd gekonstateerd, die door een voluumvermindering werd gevolgd, zijn wij gerechtigd aan te nemen, dat bij deze proef het overgangspunt ± 10° was verlaagd.

Dat men van volkomen S_μ-vrije zwavel uitgaande een te hoog overgangspunt vindt, zooals o.a. GERNEZ [1]) en REICHER [2]) vermelden (97,6 en 97°), ook dat volgt uit *Fig.* 2 en eveneens uit *Fig.* 1.

Het tweede deel van ons onderzoek liep over de stolpuntsverlaging, die kan optreden tengevolge van grooter S_μ-gehalte verkregen door snelle afkoeling van hoog-verhitte vloeibare zwavel. Voornamelijk

1) Journ. Phys. (2) 3 286 (1884). 2) l. c.

werd dit onderzoek begonnen om na te gaan of het stolpunt van de monokline zwavel konstant 111° blijft, zoodra de stollende phase meer dan 4°/₀ S_μ bevat. Dit vast te stellen scheen van groot belang daar, zoo dit inderdaad het geval was, het bestaan van een menggebied hierdoor in hooge mate waarschijnlijk worden zou.

Daar de methode van SOCH, die wij de *capillair-methode* zullen noemen, hier weinig resultaat beloofde, werd gewerkt volgens een methode analoog aan die van SMITH en HOLMES bij toepassing van den op dit laboratorium gebruikelijken weerstandsthermometer, die met buitengewoon groote snelheid en duidelijkheid kleine temperatuursveranderingen tot op 0,001° aangeeft.

Nu was echter te voorzien, dat wij bij dit onderzoek op eigenaardige bezwaren zouden stuiten, want naar aanleiding van een reeks onderzoekingen die SMITH en HOLMES[1]) namen, met het doel stolpunten te bepalen van mengsels die veel S_μ bevatten, welke reeks door hen met de woorden „Zweite Reihe" wordt aangeduidt, lezen wij het volgende:

„Die zweite Reihe umfasste nur vier Messungen. Nach deren Ausführung wurde mehrmals versucht, Beobachtungen zu erzielen an Proben, in welchen noch grössere Mengen amorphen Schwefels dem Rückgang während des Abkühlens entgangen waren, und welche entsprechend niedrigere Gefrierpunkte zeigten. Von diesen war nur ein Versuch, No. 5, erfolgreich. Um übermässiges Abkühlen und stellenweises Gefrieren zu verhüten, musste nämlich mit dem Abkühlen sorgfältig vorgeschritten werden, und es verschwand notwendig immer der Hauptteil des gebildeten amorphen Körpers".

Bij de genoemde vijfde proef namen zij een stolpunt van 112.°45 waar en bedroeg het S_μ-gehalte 5.291 gew. °/₀.

Bij ons onderzoek werd zwavel in een glazen buis van ± 1½ c.m. diameter tot ± 400° verhit. Bij deze temperatuur werd eerst NH_3 doorgeleid om de evenwichtsinstelling te versnellen, en vervolgens SO_2 om bij snelle afkoeling gemakkelijker het evenwicht te kunnen vastvriezen. Daarop werd zoo snel mogelijk in een sterken kouden luchtstroom tot eenige graden boven het unaire stolpunt der monokline modificatie afgekoeld, en vervolgens de buis geplaatst in een andere, 1 c.m. wijdere buis, die zich in een oliebad bevond van ± 5° lagere temperatuur dan het verwachte stolpunt. Bij de eerste proef werd het doorleiden van SO_2 achterwege gelaten, en had de afkoeling langzaam plaats door de buis eenvoudig eenige minuten aan de lucht te laten staan tot

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. 42. 476 (1903).

de temperatuur tot ± 117° was gedaald. Na plaatsing in het bad van 110° werd na een kleine onderkoeling van ± 0,5° geënt met monokline zwavel, waarop de temperatuur tot 114° steeg en daar ook bleef staan, totdat alles vast was.

De unaire stoltemperatuur was dus op eenige tiend en van graden na bereikt. Na deze proef eenige keeren herhaald te hebben, gingen wij over tot de wijze van werken hierboven beschreven, en trachtten wij door vastvriezen van het evenwicht bij hoogere temperatuur een zoo laag mogelijk stolpunt te verkrijgen.

Geheel in overeenstemming met de vroegere onderzoekers vonden wij toen, dat op deze wijze wel lagere stolpunten werden waargenomen, maar dat die steeds boven 110° blijven, doch wat anderen door te grove onderzoekings-methode vermoedelijk zoo duidelijk niet zagen, was dit, dat het stolpunt in den aanvang altijd het laagst is, en dat *tijdens* de stolling het streven valt waar te nemen, de unaire stoltemperatuur te bereiken. Daar echter bij deze proeven de konvergenz-temperatuur daarvoor te laag ligt, en de graad van onderkoeling t. o. v. het unaire stolpunt te groot is, kan deze laatste temperatuur niet meer worden bereikt.

Bij deze eerste proefnemingen maakte het reeds den indruk, dat aan de temperatuur 111° geen grootere beteekenis toekomt dan aan ieder ander punt tusschen 111° en 114°.6, maar dat het laagste stolpunt, dat men bij deze methode van werken vinden kan, *ongeveer* 111° is, daar het hierbij niet gelukt een stollende vloeistof met een grooter S_μ gehalte te verkrijgen dan overeenkomt met dit stolpunt.

Inderdaad bleek dan ook, dat, wanneer men de proef een weinig wijzigt nog lagere stolpunten waargenomen kunnen worden. Deze wijziging bestond hierin, dat men de plotselinge afkoeling te weeg brengt door uitgieten van de zwavel in een dunne laag op een porseleinen deksel. De gekristalliseerde massa werd daarop van het deksel losgemaakt en in het stolpuntsvat gebracht. Nadat ook de weerstands-thermometer daarin was geplaatst werd de massa snel maar voorzichtig opgesmolten, waarop het vat weer in het bad van konstante hooge temperatuur werd geplaatst, dat nu op 106° was geregeld, evenals bij de vorige reeks proeven. De stoltemperatuur steeg tot 109° en bleef eenigen tijd konstant om daarna weer te dalen. Toen daarna de gestolde massa weer voorzichtig werd opgesmolten en de vloeistof weer tot stolling werd gebracht, namen wij de stoltemperatuur van 112° waar. Een andere waarneming waarbij van zuiver S_μ werd uitgegaan gaf bij eerste stolling de stoltemperatuur 108°. Uit deze proeven blijkt ten duidelijkste, dat de om-

zettingssnelheid van S_μ in het twee phasenstelsel $S_M + L$, waarmede bedoeld wordt monokline mengkristallen en vloeistof, vooral wanneer dit stelsel sterk metastabiel is, veel grooter is dan men meende, en dat het vermoedelijk aan de toename van deze omzettingssnelheid met de metastabiliteit moet worden toegeschreven, dat het zoo uiterst moeilijk is groote stolpuntsverlagingen te realiseeren.

Daar de hier beschreven verschijnselen aan de aanname van een ontmenggebied een belangrijken steun schenen te ontnemen werd thans nagegaan, of hetgeen men bij de vloeibare zwavel heeft waargenomen met noodzakelijkheid op het bestaan van een ontmenging in het pseudostelsel wijst.

Daartoe werd begonnen met zwavel in glazen buizen van verschillenden diameter resp. 20, 16 en 5 mm. hoog te verhitten, en nu eens snel, dan weer betrekkelijk langzaam af te koelen. Een snelle afkoeling werd verkregen door tegen de buis een sterken kouden luchtstroom te blazen, terwijl de betrekkelijk langzame afkoeling werd bereikt door de buis eenvoudig aan de lucht te laten staan.

Bij dit onderzoek, waarbij de buis met inhoud ter vergemakkelijking van de waarneming op een scherm werd geprojecteerd, bleek nu, dat het verschijnsel van het onder in de buis plotseling optreden van een lichter gekleurde laag, die snel in volume toeneemt, en waarbij een zich omhoogbewegend scheidingsvlak duidelijk valt waar te nemen, *niets* met het verschijnsel van *ontmenging* te maken heeft.

In de eerste plaats bleek, dat, om het tweelagenverschijnsel te voorschijn te roepen het niet *noodzakelijk* is de vloeistof door blazen zéér snel af te koelen. Wanneer men niet voornamelijk tegen het onderste gedeelte van de buis blaast, is blazen zelfs minder gewenscht; zéér duidelijk neemt men het genoemde verschijnsel waar, wanneer men de buis eenvoudig aan de lucht laat afkoelen.

In de tweede plaats werd gevonden, dat het verschijnsel bij gebruik van de nauwe buis (5 mm. diameter) véél duidelijker is dan met de wijde buis (20 mm.), vooral daar in het laatste geval de twee lagen veel minder in tint van elkaar verschillen.

In de derde plaats werd geconstateerd, dat wanneer men tijdens het afkoelen, met of zonder blazen, in de zwavel roert, totdat de temperatuur tot 170° is gedaald, en dan de verdere afkoeling zonder roeren laat plaats grijpen, het tweelagenverschijnsel niet meer optreedt.

Dit wees er reeds op, dat genoemd verschijnsel niet is toe te schrijven aan het bestaan van een ontmenggebied in het pseudostelsel, maar dat het eenvoudig wordt te voorschijn geroepen door het

temperatuurverschil, dat in de slecht geleidende kolom van vloeibare zwavel bij betrekkelijk snelle afkoeling ontstaat.

Treedt n.l. in het temperatuurtraject waar $\frac{dx}{dt}$ van de lijn voor het innerlijke vloeistofevenwicht groot is, tusschen betrekkelijk dicht bij elkaar gelegen vloeistoflagen een klein temperatuurverschil op, dan kan tusschen de beide lagen zoo'n groot verschil in S_μ-gehalte bestaan dat, tengevolge van het hiermede gepaard gaande verschil in physische eigenschappen, zooals spec. gew. en kleur, beide lagen zich van elkaar kunnen scheiden, en langs elkaar kunnen bewegen, om de ligging op te zoeken, die met hun verschil in spec. gew. overeenkomt. Om na te gaan of hier inderdaad aanmerkelijke temperatuurverschillen optreden, werd tijdens het tweelagenverschijnsel de temperatuur der beide lagen bepaald, en hoewel het onderzoek in deze richting nog voor verfijning vatbaar is, was het resultaat niet twijfelachtig. Een centimeter boven het scheidingsvlak was de temperatuur 10° à 30° hooger dan een centimeter beneden het scheidingsvlak, zoo werd bv. bij één der proeven voor de temperatuur van de bovenlaag 160°, en voor die van de onderlaag 130° gevonden, maar dit verschil kan zooals gezegd ook 10° bedragen, dat hangt van de wijze van proefneming af. In elk geval vindt men echter een groot temperatuurverschil en onderhoudt men dit temperatuurverschil, dan kan men de twee lagen willekeurig lang behouden.

Het is duidelijk dat het gevonden temperatuurverschil volkomen verklaart de scherpte van het verschijnsel, dat voornamelijk op de volgende wijze tot stand schijnt te komen.

De vloeistoflaag die met den glaswand in kontakt is, wordt natuurlijk het snelst afgekoeld. Is nu de temperatuur van deze laag beneden ± 160° gedaald, dan verschilt zij zóózeer in spec. gew. van de dieper gelegen lagen, dat zij naar beneden vloeit en zich op den bodem verzamelt, waarbij de zwavel van hoogere temperatuur, donkerder kleur en kleiner spec. gew. omhoog gedreven wordt.

Er dient hier echter opgemerkt te worden, dat al vloeide de spec. zwaardere vloeistof niet langs den wand omlaag, het onderste gedeelte van de vloeistofkolom toch het eerst zou opklaren, want de koude lucht die om de warme buis omhoog stijgt, zou toch in de zwavel in vertikale richting een temperatuurverval doen optreden, waardoor beneden steeds de laagste temperatuur zou heerschen, maar dat in dit geval het lagenverschijnsel *niet* optreedt kon, zooals direct blijken zal, door het experiment duidelijk worden aangetoond.

Vermoedelijk grijpen beide verschijnselen naast elkaar plaats; het eerste zal de overhand hebben bij het gebruik van wijde buizen, en het tweede bij nauwe buizen. Bij het naar beneden vloeien van de koudere vloeistof zal, vooral bij gebruik van wijde vaten, veel gelegenheid tot mengen zijn, en dit is de reden, waarom het tweelagenverschijnsel bij een buis van 20 m.m. diameter, wat kleurverschil en wat scherpte van scheiding aangaat, veel minder duidelijk is dan bij nauwere buizen.

Het is nu niet moeilijk een verklaring te geven van het feit, dat roeren tot 170° het optreden van het tweelagenverschijnsel verhindert. Daar de massa bij het eindigen van het roeren overal de temperatuur van 170° bezit, blijkbaar het temperatuursverschil, dat bij verdere afkoeling, zonder roeren, tusschen de verschillende lagen ontstaat, niet voldoende om het bewuste verschijnsel te voorschijn te roepen.

Met het doel het bewijsmateriaal te vergrooten werden nog eenige andere proeven genomen, die alle zonder uitzondering onze opvatting bevestigden. Bij gebruikmaking van de buis van 16 mm. diameter werd in de zwavel een stijf opgerold platinagaasje geplaatst, dat ongeveer den vorm had van een spijker en met den kop op den bodem van de buis ruste. Het doel was hierdoor de temperatuurverschillen in de afkoelende zwavel kleiner te maken, en inderdaad was dan ook onder deze omstandigheden van het optreden van een tweede laag geen sprake, althans zeker niet in de directe omgeving van het metaal; op grootere afstanden echter werden nu en dan slieren waargenomen, zooals dan ook te verwachten was.

Verder werd de proef genomen met kapillairen. Hier kon van een vloeistofstrooming langs den wand moeilijk sprake zijn, en zoo werd dan ook gevonden, dat noch bij plotselinge afkoeling van 450° in in een paraffine bad van 100°, noch bij afkoeling in de lucht (met of zonder blazen) het lagenverschijnsel optrad. Wel kon men de vloeistof, zooals verwacht werd, van onderen het eerst lichter van kleur zien worden, maar de overgang van licht naar donker was hier steeds continu.

Bij de proeven tot hiertoe vermeld was de zwavel voortdurend in kontakt met SO_2-houdende lucht, en daar het nu van zelf spreekt, dat het toepassen van een positieven katalysator volgens onze opvatting het tweelagenverschijnsel eerder zal verscherpen dan verhinderen, werden eenige proeven genomen met door NH_3 gekatalyseerde zwavel. Geheel in overeenstemming met de verwachting bleek, dat het tweelagenverschijnsel in dit geval zóó schitterend voor den dag

komt, dat wij voor een demonstratie het tijdens de afkoelingsperiode doorblazen van NH_3 ten sterkste kunnen aanbevelen.

Ten slotte zij er nog gewezen, dat WIGAND[1]) heeft gevonden dat, overeenkomstig de door SMITS en ATEN[2]) gevonden regelmatigheid, het evenwicht in de vloeibare zwavel door belichting naar den endothermen kant d.w.z. naar grootere S_μ-concentraties wordt verschoven. Hoe sterk deze verschuiving bij verschillende temperaturen is, werd nog niet medegedeeld, maar wel is op dit laboratorium geconstateerd, dat hierbij geen sprake is van ontmenging.

Opmerking: Wanneer bij het door ons voortgezet onderzoek blijkt, dat zooals SMITH en CARSON meenen (Zeitschr. f. phys. Chem. 77, 661, (1911) nog met een derde gekristalliseerde modificatie rekening gehouden moet worden, zullen de fig. 1 en 2 dienovereenkomstig gewijzigd worden.

Anorganisch Cemisch Lab. der Universiteit.

Amsterdam, 7 Oct. 1911.

Ter uitgave in de werken der Akademie wordt door den Heer P. VAN ROMBURGH aangeboden het manuscript eener verhandeling van wijlen den Heer H. DUTILH, getiteld: „Theoretische en experimenteele onderzoekingen over partieele racemie"

De Voorzitter stelt het manuscript in handen van de Heeren P. VAN ROMBURGH en F. A. H. SCHREINEMAKERS met verzoek daarover in een volgende vergadering rapport uit te brengen.

Bij de rondvraag dankt de Heer WENCKEBACH den Voorzitter voor de vriendelijke woorden tot hem gesproken. Ook zijnerzijds koestert hij de hoop nog vaak aan de werkzaamheden der Akademie te kunnen deelnemen.

Met het oog op het late uur, waarop de gewone vergadering ten einde loopt, wordt, op voorstel van den Voorzitter, besloten de buitengewone vergadering, welke na afloop van deze vergadering zou plaats hebben, thans niet te houden doch haar uit te stellen tot na de gewone vergadering in October a.s.

De vergadering wordt gesloten.

---

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. 77, 423 (1911).
[2]) Versl. Koninkl. Akad. 30 Oct. 1909, 386.

(13 October, 1911).

KONINKLIJKE AKADEMIE VAN WETENSCHAPPEN TE AMSTERDAM.

VERSLAG VAN DE GEWONE VERGADERING DER WIS- EN NATUURKUNDIGE AFDEELING

van Zaterdag 28 October 1911.

Voorzitter: de Heer H. A. LORENTZ.
Secretaris: de Heer J. D. VAN DER WAALS.

INHOUD.

Het Proces-Verbaal der vorige vergadering wordt gelezen en goedgekeurd.

Naar aanleiding daarvan deelt de Voorzitter nog mede dat van het rapport der Commissie, welke geadviseerd heeft over de vraag der Regeering of toetreding van Nederland tot de internationale Meterconventie wenschelijk is, vijf gedrukte exemplaren met een begeleidend schrijven der Afdeeling aan Zijne Exc. den Minister van Binnenlandsche Zaken zijn toegezonden.

Tot afgevaardigde der Akademie naar de eerstvolgende algemeene vergadering der Internationale Associatie der Akademiën te St. Petersburg wordt door de Wis- en Natuurkundige Afdeeling der Akademie benoemd de Heer H. G. VAN DE SANDE BAKHUYZEN.

Ingekomen zijn:

1°. Eene missive van Zijne Exc. den Minister van Binnenlandsche Zaken dd. 23 October j.l. waarbij voor de bibliotheek der Akademie wordt toegezonden een presentex. van Aflevering 1 en 2 van het werk van den Heer A. A. VAN PELT LECHNER: „Oölogia Neerlandica" en waarin de mededeeling wordt gedaan dat de volgende afleveringen van dit werk, na verschijning, eveneens zullen worden toegezonden.

Aan den Minister is een dankzeggend schrijven gezonden. Het werk wordt voor de leden ter kennisname beschikbaar gesteld.

2°. Een schrijven van het Uitvoerend Comité van het 8e internationale Congres voor toegepaste scheikunde, waarin de Akademie wordt uitgenoodigd zich te doen vertegenwoordigen bij dat Congres, dat van 4—13 September 1912 te Washington en te New-York zal gehouden worden.

De beslissing hieromtrent wordt aangehouden tot een volgende vergadering.

3°. Een schrijven van het voorbereidend Bureau der Stichting voor Internationalisme te 's-Gravenhage ten geleide van een vijftal present-exemplaren der door dat Bureau uitgegeven brochure, getiteld: „L'Internationalisme scientifique (Sciences pures et Lettres) par P. H. EYKMAN."

4°. Van den Heer ANIBAL CHACÓN te Montevideo een vijftal present-exemplaren der door hem uitgegeven brochure, getiteld: „La molécule cyclique. Une nouvelle hypothèse sur le benzène. Allotropie et polymérie".

Aan de Heeren EYKMAN en CHACÓN is, namens de Akademie, een dankbetuiging gezonden. Beide brochures worden voor de leden ter kennisname beschikbaar gesteld.

Scheikunde. — De Heer P. van Romburgh brengt, ook namens den Heer F. A. H. Schreinemakers, het volgende rapport uit:

De door wijlen den Heer Dutilh verrichte onderzoekingen „over partieel racemische verbindingen" waren ondernomen met de bedoeling daarover een proefschrift te schrijven. Het experimenteele onderzoek was gereed, alsook een gedeelte van de theoretische beschouwingen, toen de Heer Dutilh kwam te overlijden. Zijn vriend, de Heer Kruyt, die de taak op zich genomen heeft, het werk van den Heer Dutilh, met gebruikmaking van de nagelaten aanteekeningen, voor den druk gereed te maken, heeft zich met groote piëteit daarvan gekweten.

Ten aanzien van het gedrag der partieel racemische verbindingen in waterige oplossingen, die in verschillende concentraties de splitsingsproducten bevatten, bestond groote tegenstrijdigheid tusschen de theorie (Bakhuis Roozeboom) en het experiment (Ladenburg).

De schrijver heeft nu onderzoekingen gedaan over de systemen strychnine-d-tartraat- strychnine-l-tartraat-water, en brucine-d-tartraat-brucine-l-tartraat-water, teneinde deze kwestie tot klaarheid te brengen. Ten opzichte van het eerste systeem is hem dat volkomen gelukt. Eerstens blijkt het experimenteele materiaal uit Ladenburg's laboratorium den toets der kritiek niet te kunnen doorstaan, ten tweede blijkt bij bepaling van een reeks isothermen, dat de theorie van Roozeboom de verhoudingen volkomen weergeeft.

Wat de brucinetartraten betreft is gebleken, dat de door anderen gepubliceerde onderzoekingen tot geheel foutieve resultaten hebben geleid, dat die onderzoekingen de theorie van Roozeboom dus niet verzwakken. De partieel racemische verbinding schijnt bij de temperaturen, waarbij de schrijver experimenteerde, nimmer stabiel. Een aantal physische constanten zijn voor de verschillende proefstoffen bepaald, daar de kennis van hunne waarden veel bijdraagt tot het juist begrip der verhoudingen in deze systemen.

Aan de mededeeling dezer onderzoekingen gaat een theoretisch-kritische behandeling vooraf omtrent de partieele racemie en de theoretische en experimenteele wijze, waarop dit vraagstuk door vroegere onderzoekers behandeld is.

Het komt Uwe Commissie voor, dat het stuk alleszins waard is in de verhandelingen der Akademie te worden opgenomen. Het geeft een goede discussie van bekend feitenmateriaal en van de meeningen door vroegere onderzoekers geuit en levert ook een goede experi-

menteele bijdrage tot de kennis van enkele racemische verbindingen.

Daar het echter op enkele plaatsen nog eenigszins den stempel draagt als proefschrift bedoeld te zijn, meent Uwe Commissie, dat het hier en daar iets bekort zal kunnen worden. Over die aan te brengen verkortingen wil Uwe Commissie gaarne met Dr. KRUYT in overleg treden.

P. VAN ROMBURGH.
F. A. H. SCHREINEMAKERS.

De conclusie van het rapport wordt goedgekeurd.

Geophysica. — De Heer H. G. VAN DE SANDE BAKHUYZEN brengt ook namens de Heeren H. E. DE BRUYN en J. P. VAN DER STOK het volgende advies uit als antwoord op een schrijven van den Heer D. H. S. BLAUPOT TEN CATE te Arnhem, van 6 Juli 1911.

Zooals blijkt uit de verhandeling van wijlen den Heer STAMKART getiteld: „Over het Amsterdamsche Peil" in de Verslagen en Mededeelingen der Kon. Akad. van Wetenschappen Afd. Natuurkunde Deel XVII, 1864, zijn destijds, op last van den Wethouder van publieke werken te Amsterdam, voor de jaren 1700—1717, 1725, 1749, 1775, 1796—1813, 1825 en 1843—1860, uit de registers der uurwaarnemingen van de waterhoogten aan het stadswaterkantoor voor elken dag de hoogste en laagste waterstand uitgezocht, en van beiden afzonderlijk de gemiddelden per maand opgemaakt. Deze maandgemiddelden zijn aan den Heer STAMKART toegezonden, en bevinden zich onder zijne papieren, die thans bij de Akademie berusten. In de bovengenoemde en in eene vroegere door de Akademie gepubliceerde nota heeft de Heer STAMKART uit deze gemiddelden belangrijke gevolgen afgeleid.

De oorspronkelijke opteekeningen der uurwaarnemingen van de waterhoogten gedurende de genoemde jaren, en eveneens gedurende de overige jaren tusschen 1700 en 1860 zijn niet in het bezit der Akademie, maar bevinden zich waarschijnlijk in het stedelijk Archief van Amsterdam, zoodat de Akademie U tot haar spijt niet in de gelegenheid kan stellen de gemiddelden der waterhoogten voor de nog niet berekende jaren af te leiden.

Leiden, *Den Haag,* *Utrecht,* October 1911.

H. G. VAN DE SANDE BAKHUYZEN.
H. E. DE BRUYN.
J. P. VAN DER STOK.

Besloten wordt aan den Heer BLAUPOT TEN CATE hiervan mededeeling te doen.

Natuurkunde. — De Heer J. P. KUENEN doet eene mededeeling: „*Enkele opmerkingen aangaande het beloop der binodale lijnen in de v—x figuur bij het drie-phasen-evenwicht.*"

De Heer SCHREINEMAKERS heeft mij de volgende stelling medegedeeld, die hij uit de algemeene theorie der plooien heeft afgeleid, en die voorkomt in een verhandeling, welke eerstdaags zal verschijnen: *Bij het drie-phasen-evenwicht moeten de twee binodale lijnen, die in een hoekpunt van den drie-phasen-driehoek uitkomen, wanneer men ze verlengt, òf beide binnen, òf beide buiten den driehoek vallen.*

Voor het ψ-vlak van binaire mengsels kan men de juistheid dezer stelling op de volgende wijze aantoonen. Beschouwt men bij voorbeeld het hoekpunt 1 en gaat uit van den toestand, waar de phasen 2 en 3 samenvallen, een toestand, dien men zich denken mag, ook al is hij physisch niet altijd te verwezenlijken. De beide binodale lijnen in het punt 1 vormen dan éen doorloopende lijn. Wijken nu de punten 2 en 3 uiteen, dan gaan de bedoelde lijnen een hoek met elkâar vormen en hun verlengden vallen blijkbaar aanvankelijk beide buiten den driehoek. Nu kan bij verdere vormverandering van het oppervlak een der binodale lijnen, bijvoorbeeld die van het evenwicht 1,2, binnen den driehoek komen te vallen, doordat haar richting in het punt 1 op een bepaald oogenblik met de zijde 1—3 van den driehoek samenvalt. Nu blijkt echter uit de theorie, dat op hetzelfde oogenblik de tweede binodale lijn, van het evenwicht 1,3, met de andere rechte lijn 1—2 samenvalt, zoodat nu beide binodalen, doorgetrokken, binnen den driehoek liggen.

De vergelijking n.l., die den aangegeven bijzonderen stand van de binodale lijn uitdrukt, luidt [1]):

$$\left(\frac{dv}{dx}\right)_{12} = \frac{(v_2-v_1)\dfrac{\partial^2\psi}{\partial x\partial v} + (x_2-x_1)\dfrac{\partial^2\psi}{\partial x^2}}{(v_2-v_1)\dfrac{\partial^2\psi}{\partial v^2} + (x_2-x_1)\dfrac{\partial^2\psi}{\partial x\partial v}} = \frac{v_3-v_1}{x_3-x_1}$$

Lost men hieruit de verhouding $\dfrac{v_2-v_1}{x_2-x_1}$ op, zoo vindt men:

$$\frac{v_2-v_1}{x_2-x_1} = \frac{(v_3-v_1)\dfrac{\partial^2\psi}{\partial x\partial v} + (x_3-x_1)\dfrac{\partial^2\psi}{\partial x^2}}{(v_3-v_1)\dfrac{\partial^2\psi}{\partial v^2} + (x_3-x_1)\dfrac{\partial^2\psi}{\partial x\partial v}} \text{ d.w.z.} = \left(\frac{dv}{dx}\right)_{13}$$

---

[1]) Ter vereenvoudiging laat ik in de differentiaalquotienten den index 1 weg.

m.a.w. de binodale lijn van het evenwicht 1,3 valt samen met de rechte lijn 1—2, w. t. b. w.

Wanneer men de literatuur over het ψ-vlak nagaat, zoo blijkt het, dat er in de figuren tegen de bewezen stelling meermalen gezondigd is.

Uit deze wet kan men nu verder door beschouwing van de figuur in de buurt van een kritisch mengpunt, d.w.z. van een toestand, waar twee der punten 1,2,3 samenvallen en een plooipunt voor den dag komt of verdwijnt, den volgenden regel afleiden:

Op het oogenblik, dat een plooi met haar plooipunt een binodale lijn van een tweede plooi treft, moet de kromming van de binodale lijn in teeken met die van de plooi in haar plooipunt overeenstemmen.

Men kan deze wet afzonderlijk op de volgende wijze bewijzen, gebruik makende van den bekenden loop van den isopiëst, de lijn van standvastige drukking. Het is bekend, dat de isopiëst, die een plooi in haar plooipunt aanraakt, in dezelfde richting gekromd is als de plooi. In het beschouwde punt, waar het plooipunt de binodale treft, raken de beide binodalen en de isopiëst elkaar aan, maar de isopiëst moet de binodale tevens snijden. Immers bestond gewone aanraking van de eerste orde, zoo zou het bedoelde punt een punt van maximum (of minimum) dampdrukking zijn en het is bekend, dat dit laatste punt niet met het kritisch mengpunt samenvalt. De isopiëst en binodale raken en snijden elkaar dus tegelijkertijd, d.w.z. ze hebben even groote kromming, waaruit in verband met de straks genoemde eigenschap van den isopiëst nu ook volgt, dat de binodale in dezelfde richting gekromd is als de plooi in het plooipunt.

Gemakkelijk kan men zich ten overvloede van de gelijkheid der grootheden $\left(\frac{d^2v}{d^2x}\right)_{bin}$ en $\left(\frac{\partial^2 v}{\partial x^2}\right)_p$ in het bedoelde punt door berekening verzekeren: trouwens het is mij gebleken, dat bij een vroegere gelegenheid VAN DER WAALS reeds een analytisch bewijs van deze betrekking heeft gegeven [1]).

Hieraan zij echter de opmerking toegevoegd, dat ik mij met de zienswijze van VAN DER WAALS, dat de waarde dezer differentiaalquotienten in het splitsingspunt 0 zijn zou, niet heb kunnen vereenigen. De door VAN DER WAALS t. a. p. aangenomen splitsing van de spinodale lijn heeft plaats binnen de binodale [2]) en de voorwaarden voor dit splitsingspunt gelden dus, naar ik meen, niet voor het splitsingspunt der binodale lijnen, waar het om te doen is. Is deze

---

[1]) J. D. VAN DER WAALS. Verslagen XVII. p. 1024, 1909.

[2]) Zie de verhandeling van KORTEWEG (Arch. Neérl. 24), en bijvoorbeeld VAN DER WAALS, Verslagen XVI p. 161. 1907.

gevolgtrekking juist, zoo zouden enkele der in de genoemde verhandeling voorkomende figuren eenige wijziging moeten ondergaan.

In de literatuur over het ψ-vlak vindt men weder onderscheidene figuren, die met de gevonden wet betreffende de kromming der elkaâr rakende plooien in strijd zijn. De teekeningen, die ik zelf in mijn boek over mengsels heb gegeven [1]), zijn evenwel in dit opzicht juist gekozen geweest: bij de keuze heb ik mij deels door het experiment laten leiden, maar gedeeltelijk door een andere wet, die uit de theorie volgt [2]) en die hierop neerkomt, dat de afgesplitste vloeistofplooi buiten de binodale van de damp-vloeistofplooi ligt, indien de stoffen zich in vloeistoftoestand onder volumevermeerdering mengen, en omgekeerd. Het spreekt van zelf, dat deze wet en de boven bewezene in den grond op hetzelfde moeten neerkomen.

Ten opzichte van de richting der beide binodalen in een hoekpunt van den driehoek vermeldden we boven reeds den regel, dat zij een hoek vormen en natuurlijk zoodanig, dat ze het metastabiele deel van het oppervlak binnenloopen. Het bewijs, dat de twee lijnen i.h.a. in richting verschillen, kan, ook weder zonder van de theorie der plooien onmiddellijk gebruik te maken, gemakkelijk met behulp van de bekende formules van VAN DER WAALS worden geleverd. Bij gelijke richting zou men hebben:

$$\left(\frac{dv}{dx}\right)_{12} = \left(\frac{dv}{dx}\right)_{13} = -\frac{(v_2-v_1)\dfrac{\partial^2\psi}{\partial x\partial v} + (x_2-x_1)\dfrac{\partial^2\psi}{\partial x^2}}{(v_2-v_1)\dfrac{\partial^2\psi}{\partial v^2} + (x_2-x_1)\dfrac{\partial^2\psi}{\partial x\partial v}} =$$

$$= -\frac{(v_3-v_1)\dfrac{\partial^2\psi}{\partial x\partial v} + (x_3-x_1)\dfrac{\partial^2\psi}{\partial x^2}}{(v_3-v_1)\dfrac{\partial^2\psi}{\partial v^2} + (x_3-x_1)\dfrac{\partial^2\psi}{\partial x\partial v}} = -\frac{\left(\dfrac{v_2-v_1}{x_2-x_1} - \dfrac{v_3-v_1}{x_3-x_1}\right)\dfrac{\partial^2\psi}{\partial x\partial v}}{\left(\dfrac{v_2-v_1}{x_2-x_1} - \dfrac{v_3-v_1}{x_3-x_1}\right)\dfrac{\partial^2\psi}{\partial v^2}} =$$

$$= -\frac{\left(\dfrac{x_2-x_1}{v_2-v_1} - \dfrac{x_3-x_1}{v_3-v_1}\right)\dfrac{\partial^2\psi}{\partial x^2}}{\left(\dfrac{x_2-x_1}{v_2-v_1} - \dfrac{x_3-x_1}{v_3-v_1}\right)\dfrac{\partial_2\psi}{\partial x\partial v}}$$

Indien de gemeenschappelijke factoren in teller en noemer niet gelijk 0 zijn, mag men door die factoren deelen en vindt dan de voorwaarde voor een plooipunt in 1, welk geval wij mogen uitsluiten. Zijn de bedoelde factoren wel gelijk 0, dan liggen de drie pha-

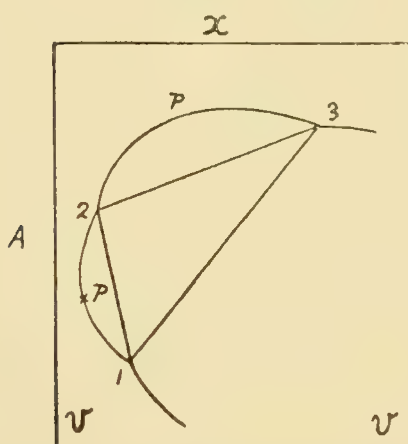
---

[1]) J. P. KUENEN. Theorie u. s. w. von Gemischen, Barth. Leipzig p. 153. ff. 1906.
[2]) l. c. p. 158, 159.

sen op een rechte lijn, wat alleen dan practische beteekenis heeft, zoo de punten 2 en 3 samenvallen: op dat oogenblik gaan dan ook de twee binodale lijnen in punt 1 in één doorloopende lijn over. Onder andere omstandigheden kunnen dus de beide binodale lijnen in een hoekpunt van den drie-phasen-driehoek nooit dezelfde richting hebben en moeten dus altijd een hoek vormen.

Deze stelling geldt ook in het bijzonder geval, dat het punt 1 aan het uiteinde van de plooi ligt, in het zoogenaamde kritisch raakpunt; voor dit geval is de stelling ook reeds door VAN DER WAALS bewezen en toegepast.[1])

Ten slotte wil ik er op wijzen, dat men met inachtneming van de laatste stelling nu ook uit de vx figuur zeer gemakkelijk het door VAN DER WAALS op andere wijze voorspelde verschijnsel der *dubbele retrograde condensatie*[2]) kan afleiden. Het verschijnsel moet zich vertoonen, wanneer bij het drie-phasen-evenwicht de damp met de eene vloeistof een kritisch punt gaat vormen, terwijl hij nog aan de zijde der groote volumes ligt, en dus, zooals VAN DER WAALS aanwees, zeker, indien, zooals bijna altijd het geval is, het driephasenevenwicht reeds bestaat, wanneer bij temperatuurverhooging het kritisch punt van den laagsten component bereikt wordt. Het is ook niet, zooals men[3]) uit de verhandeling van VAN DER WAALS zou kunnen opmaken, beperkt tot het geval, dat de driephasen-drukking lager is dan de dampdrukking van het eene bestanddeel. Beschouwen wij, om dit te doen inzien, het door VAN DER WAALS niet behandelde geval, waar de drie-phasen-drukking grooter is dan de bedoelde dampdrukking, zooals bij aether en water (Fig. A). De dampphase 1 moet met de vloeistofphase 2 samenvallen: dan moet òf 1 den hoek van de plooi omloopen naar 2 toe, òf 2 komt den hoek om naar 1 toe. In het eerste geval (Fig. BCD) zal het

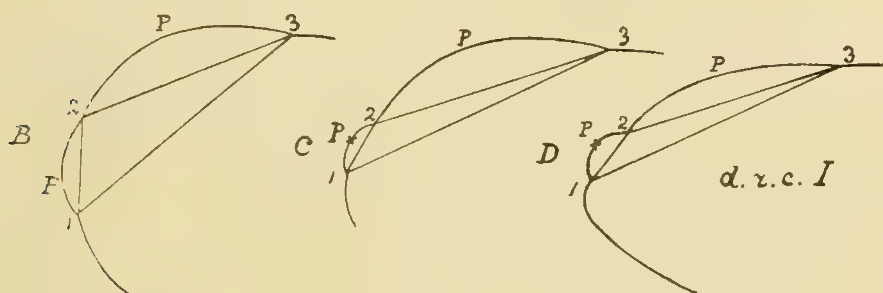


[1]) J. D. VAN DER WAALS. Verslagen XVII p. 862. 1909.

[2]) l. c. p 856, verv.

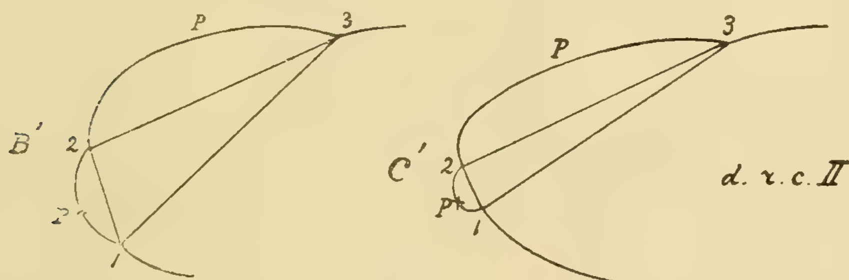
[3]) PH. KOHNSTAMM en J. CHR. REEDERS. Verslagen XVII p. 1040. 1909. De Heer KOHNSTAMM maakt mij opmerkzaam op een recente mededeeling van hun hand in de Septembervergadering, waarin (blz. 361) dezelfde opmerking reeds in een noot voorkomt.

maximum in de dampdrukking, hetwelk binnen den drie-phasen-driehoek verborgen ligt, daaruit te voorschijn moeten komen, op het



oogenblik n.l. dat 1 en 2 dezelfde samenstelling hebben, en later aan den rand van de plooi bij het kritisch raakpunt verdwijnen, vóórdat 1 en 2 samenkomen: het plooipunt van het evenwicht 1, 2 gaat op hetzelfde oogenblik naar de vloeistofzijde over en het geval wordt nu geheel analoog met het door VAN DER WAALS beschouwde.

In de tweede onderstelling (Fig. *B'C"*) passeert 2 het kritisch raakpunt en krijgen we weder een vorm, die dubbele retrograde condensatie oplevert, met deze bijzonderheid, dat de eerste retrograde condensatie,



die bij drukverhooging optreedt, wegens de ligging van het plooipunt aan de dampkant, *retrograde condensatie van de tweede soort* zijn zal. Men zou dit verschijnsel dus ook *dubbele retrograde condensatie van de tweede soort* kunnen noemen. Het maximum in de dampdrukking verdwijnt in dit geval binnen den driephasendriehoek, tengevolge van de eigenaardige vormveranderingen en rolverwisseling, die, zooals uit de onderzoekingen van KORTEWEG bekend is, in dit geval binnen de plooi plaats grijpen. Of bijvoorbeeld bij aether en water zich het eerste ondersteld geval of het tweede zal voordoen waag ik niet te beslissen.

Aardkunde. — De Heer K. MARTIN doet eene mededeeling: „*Over geologische gegevens uit het zuidwestelijke gedeelte van Nieuw-Guinea.*"

Bij gelegenheid van militaire expedities, waaraan de mijningenieur Heldring was toegevoegd, is door dezen een groote collectie van gesteentemonsters bijeengebracht, voor het grootste gedeelte uit rolsteenen bestaande; want de expedities moesten zich in hoofdzaak tot de rivierbeddingen beperken. Hieronder zijn de navolgende formatiën aan te wijzen:

1. Palaeozoisch. Rolsteenen van de Noordrivier (Lorentz-rivier) met pygidiën van een kleine trilobiet, die evengoed tot *Proetus* als tot *Phillipsia* kunnen behooren, en met een versteening uit de familie der *Orthoceratiden*, vermoedelijk *Actinoceras*. Een nadere bepaling van het systeem is niet mogelijk. Waarschijnlijk moeten echter zandsteenen met *Rhynchonella* van de Noordwestrivier tot dezelfde formatie worden gerekend en hierin schijnen *Orthis* en *Spiriferina* voor te komen, hetgeen op een postsilurische afzetting van het palaeozoicum zou wijzen.

2. Mesozoisch. Gesteenten van de Setakwa, Noordrivier, B-Rivier en Digoel bevatten samengenomen: *Inoceramus* (?), canaliculate *Belemniten* en *Ammoniten*, welke laatste alle tot de *Stephanoceratiden* schijnen te behooren. De slecht bewaarde *Ammoniten* wijzen op de Juraformatie.

3. Kainozoisch. Hiertoe behoort verreweg het grootste gedeelte der onderzochte gesteenten, in de eerste plaats typische *Nummulitenkalk* van de Setakwa, B-Rivier en Digoel, buitendien *Lacazinenkalk*, met *Lacazina Wichmanni Schlumb.* en talrijke schalen van *Alveolina* en *Nummulina*, van de Setakwa. Aan deze ongetwijfeld eoceene gesteenten sluiten zich *Alveolinenkalken* van de B-Rivier en wellicht ook van de Noordrivier; toch kon de eoceene ouderdom dezer beide laatstgenoemde kalksteenen niet met zekerheid worden vastgesteld.

Oudmioceene kalksteen met groote *Lepidocyclinen* komen zeer veelvuldig in de B-Rivier en in de Digoel voor; ze bevatten altijd ook *Heterostegina*, die zelfs talrijker dan *Lepidocyclina* kan zijn; aan den anderen kant gaan de *Lepidocyclinenkalken* in *Lithothamnienkalk* over. Monsters uit de Digoel, die met den naam eener *Heterosteginen-Breccie* kunnen worden bestempeld, zullen wel tot dezelfde etage van het tertiair moeten gerekend worden.

Van tal van koraalkalken, die vooral uit de Digoel afkomstig zijn, en van andere gesteenten met *Globigerinen* en *Bryozoën* valt niet meer te zeggen, dan dat die vermoedelijk tertiair, wellicht gedeeltelijk nog jonger zijn. Het geheel maakt den indruk eener onafgebroken sedimentatie met talrijke palaeontologische verscheidenheden, die gedurende het eoceen en oud-mioceen en mogelijk door de geheele tertiaire periode tot in het kwartair plaats had. De kalksteenen stellen alle strandvormingen voor; de foraminiferen-kalken zijn rijk aan fragmenten van schalen dezer dieren; veelvuldig komen kleine kwartskorreltjes voor, vooral in de *Nummulitenkalk*, die in een zanderigen kalksteen kan overgaan; de *Bryozoënkalk* is rijk aan eigenaardige oolithkorreltjes.

Uit de verspreiding der tertiaire kalksteenen valt af te leiden, dat die van af de Triton-Baai naar het Zuidoosten toe hoe langer hoe dieper in het binnenland worden teruggedrongen tot aan den bovenloop van de Digoel. Aan den anderen kant ontmoet men gelijkwaardige vormingen in het Zuidwesten der Triton-Baai op de Kei-Eilanden. Dat beantwoordt over 't algemeen aan de lijnen, die Heldring voor den ketelbreuk der Arafoera-Zee heeft gekonstrueerd. De invloed der bodembewegingen valt ook aan de tertiaire kalksteenen waar te nemen, want de foraminiferen zijn veelvuldig sterk gebogen, gekneusd en gedeformeerd, dikwerf na de afzetting van het gesteente gebroken en in hooge mate gemetamorphoseerd.

Noordoostelijk van de B.-Rivier, rechter nevenrivier van de Eilanden-Rivier, komen neogeene konglomeraten voor, die o. a. nog levende soorten van mollusken bevatten, *Pecten senatorius Gmel.*, *Venus chlorotica Phil.*, daarnevens vele schalen van oesters, *Arca*, *Potamides* (verwant met *P. sulcatus Born.*), *Telescopium cf. titan Mart.*, *Voluta*, *Oliva*, *Balanus*. Deze conglomeraten (van het onverplaatste gesteente genomen) moeten aan de monding eener rivier zijn afgezet, en het is van beteekenis, dat de zeer jonge vorming thans in de nabijheid van het centrale gebergte gelegen is; want het geheele voorland moet na hare afzetting zijn drooggelegd. Tijdens de vorming der conglomeraten stortten zich de rivieren nog op korten afstand van het centrale gebergte in zee.

De mesozoische sedimenten volgen evenals de kainozoische over grooten afstand het verloop van het centrale gebergte van Nederlandsch-Nieuw-Guinea, terwijl het voorkomen der palaeozoische afzettingen meer beperkt schijnt te wezen.

Wiskunde. — De Heer P. H. Schoute biedt een opstel aan, getiteld: *„Over de kenmerkende getallen van het prismotoop."*

1. *Wijze van ontstaan.* We denken ons een zeker aantal p ruimten $R_{n_1}, R_{n_2}, \ldots, R_{n_p}$, achtereenvolgens van $n_1, n_2, \ldots, n_p$ afmetingen, door een zelfde punt O, waarvan er geen twee een punt behalve O gemeen hebben. We nemen in elk dier ruimten een bepaald polytoop aan met O tot een der hoekpunten en stellen dat in R_{n_1} door $(P)_{n_1}$, dat in R_{n_2} door $(P)_{n_2}, \ldots$, dat in R_{n_p} door $(P)_{n_p}$ voor. Nu bewegen we eerst $(P)_{n_2}$ equipollent met zich zelf zoo, dat het oorspronkelijk met O samenvallende punt achtereenvolgens met elk der punten binnen $(P)_{n_1}$ samenvalt; de meetkundige plaats van alle standen van $(P)_{n_2}$ is dan een prismotoop met twee constituenten $(P)_{n_1}$ en $(P)_{n_2}$, dat door het symbool $(P_{n_1}; P_{n_2})$ mag worden voorgesteld. Vervolgens bewegen we $(P)_{n_3}$ equipollent met zich zelf zoo, dat het oorspronkelijk met O samenvallende punt achtereenvolgens met elk der punten binnen $(P_{n_1}; P_{n_2})$ samenvalt; de meetkundige plaats van alle standen van $(P)_{n_3}$ is dan een prismotoop met drie constituenten, $(P)_{n_1}, (P)_{n_2}$ en $(P)_{n_3}$, dat door het symbool $(P_{n_1}; P_{n_2}; P_{n_3})$ mag worden voorgesteld. Op dezelfde wijs ontstaat uit $(P)_{n_4}$ en het prismotoop $(P_{n_1}; P_{n_2}; P_{n_3})$ een prismotoop $(P_{n_1}; P_{n_2}; P_{n_3}; P_{n_4})$ met vier constituenten en komt men zoo voortgaande na $(P)_{n_p}$ gebruikt te hebben tot een prismotoop $(P_{n_1}; P_{n_2}; \ldots; P_{n_p})$ met p constituenten.

Het is niet moeielijk aan te toonen, dat de volgorde, waarin de constituenten in dit proces worden verwerkt, van geen invloed is op de uitkomst. Daartoe is het natuurlijk slechts noodig te bewijzen, dat de omwisseling van $(P)_{n_1}$ en $(P)_{n_2}$ bij de voortbrenging van $(P_{n_1}; P_{n_2})$ geen verandering aanbrengt.

Zij nu P een willekeurig punt van den stand $(P)'_{n_2}$ van $(P)_{n_2}$, waarbij het oorspronkelijk in O liggende punt van $(P)_{n_2}$ met het willekeurige punt O_1 van $(P)_{n_1}$ samenvalt en laat O_2 bepaald worden door de vectorvergelijking $O_1P = OO_2$ en dus het punt van $(P)_{n_2}$ zijn, dat met het punt P van $(P)'_{n_2}$ overeenkomt. Dan is OO_1PO_2 een parallelogram, waaruit blijkt dat P ook beschouwd kan worden als het met het punt O_1 van $(P)_{n_1}$ overeenkomende punt van den nieuwen stand $(P)'_{n_1}$ van $(P)_{n_1}$ verkregen door $(P)_{n_1}$ zoo equipollent met zich zelf te verplaatsen, dat het punt O van $(P)_{n_1}$ met het punt O_2 van $(P)_{n_2}$ samenvalt. Of, in verband met de opmerking dat O_1 en O_2 willekeurige punten van $(P)_{n_1}$ en $(P)_{n_2}$ zijn en OP de resultante van de vectoren OO_1 en OO_2 is: „als O_1 en O_2 willekeurige punten van $(P)_{n_1}$ en $(P)_{n_2}$ zijn, is het eindpunt P der resultante OP van

OO_1 en OO_2 een willekeurig punt van het prismotoop met de twee constituenten $(P)_{n_1}$ en $(P)_{n_2}$". Wat dadelijk kan worden uitgebreid tot „als $O_1, O_2, \ldots, O_p$ willekeurige punten van $(P)_{n_1}, (P)_{n_2}, \ldots, (P)_{n_p}$ zijn, is het eindpunt P der resultante OP van $OO_1, OO_2, \ldots, OO_p$ een willekeurig punt van het prismotoop $(P_{n_1}; P_{n_2}; \ldots; P_{n_p})$".

Deze vorm van voortbrenging toont de omwisselbaarheid van de volgorde *aller* constituenten ten duidelijkste.

Het prismotoop $(P_{n_1}; P_{n_2}; \ldots; P_{n_p})$ is een polytoop, waarvan het aantal afmetingen door $\sum_{i=1}^{p} n_i$ wordt voorgesteld; de ruimte met dit aantal afmetingen, waarin het ligt, wordt door de ruimten $R_{n_1}, R_{n_2}, \ldots, R_{n_p}$ met het gemeenschappelijke punt O volkomen bepaald.

Doel van dit opstel is de kenmerkende getallen van het prismotoop $(P_{n_1}; P_{n_2}; \ldots; P_{n_p})$ op te sporen.

2. *Notatie.* We duiden de aantallen der hoekpunten, ribben, zijvlakken, ..., grenspolytopen $(l)_{n-1}$ van een polytoop P_n door een zelfde letter, bijv. a, met de aanwijzers $0, 1, 2, \ldots, n-1$ aan en stellen dan bovendien door a_n de met het polytoop zelf overeenkomende eenheid voor. Maakt het polytoop deel uit van de groep der EULER'sche polytopen, wat we onderstellen het geval te zijn, dan geldt dus de betrekking

$$a_0 - a_1 + a_2 - a_3 + \ldots + (-1)^n a_n = 1,$$

wat we uitdrukken door te zeggen, dat de „EULER'sche vorm" A van het polytoop, d. i. het linker lid der bovenstaande vergelijking, de waarde 1 heeft.

Voor de verschillende constituenten $(P)_{n_1}, (P)_{n_2}, \ldots, (P)_{n_p}$ van het prismotoop, die allen tot de EULER'sche groep mogen behooren, voeren we nu voor de a en A verschillende letters $a, b, \ldots, p$ en $A, B, \ldots, P$ in.

3. We bewijzen nu het volgende *lemma*:

„Het aantal grenselementen $(l)_q$ van q afmetingen van het prismotoop $(P_{n_1}; P_{n_2}; \ldots; P_{n_p})$ is gelijk aan de som der termen uit het product $AB \ldots P$ der EULER'sche vormen van de constituenten, waarvoor de som der aanwijzers q bedraagt, en wel met het positieve of negatieve teeken, naarmate q even of oneven is".

Voorbeeld. Voor het prismotoop met drie vijfhoeken tot constituenten geeft ontwikkeling van $(a_0 - a_1 + a_2)(b_0 - b_1 + b_2)(c_0 - c_1 + c_2)$ onder de voorwaarden

$$a_0 = b_0 = c_0 = a_1 = b_1 = c_1 = 5, \quad a_2 = b_2 = c_2 = 1,$$

als $q_0, q_1, \ldots$ op het prismotoop slaan:

$$q_0 = 125,\ q_1 = 375,\ q_2 = 450,\ q_3 = 275.\ q_4 = 90,\ q_5 = 15,\ q_6 = 1$$

en dus een zesdimensionaal polytoop met

$$(125,\ 375,\ 450,\ 275,\ 90,\ 15)$$

tot symbool der kenmerkende getallen; dit symbol voldoet aan de wet van EULER.

Bewijs van het lemma. Zij Pt een verkort symbool voor het onderhavige prismotoop $(P_{n_1};\ P_{n_2};\ \ldots;\ P_{n_p})$ en $pt = (\alpha_{s_1};\ \beta_{s_2};\ \ldots;\ \pi_{s_p})$ een nieuw prismotoop met bepaalde grenselementen α_{s_1} van $(P)_{n_1}$, β_{s_2} van $(P)_{n_2}, \ldots, \pi_{s_p}$ van $(P)_{n_p}$ tot constituenten, waarbij het dan ook toegelaten is dat enkele dier grenselementen hoekpunten en dus enkele der afmetingsgraden s_i nul zijn, d. w. z. enkele der constituenten (P_{n_i}) onwerkzaam zijn bij de vorming van pt. Dan is dit prismotoop pt een grenselement $(l)_q$ van Pt onder de voorwaarde $\sum_{i=1}^{p} s_i = q$. Omgekeerd is elk grenselement $(l)_q$ van Pt als op deze wijs ontstaan te denken. Dus is het aantal grenselementen $(l)_q$ van Pt gelijk aan het aantal verschillende wijzen, waarop men een stelsel van grenselementen $\alpha_{s_1},\ \beta_{s_2},\ \ldots,\ \pi_{s_p}$ onder de voorwaarde $\sum_{i=1}^{p} s_i = q$ aannemen kan, en dit laatste aantal wordt klaarblijkelijk voorgesteld door $\sum a_{s_1} b_{s_2} \ldots p_{s_p}$ voor $\sum_{i=1}^{p} s_i = q$, wat dan weer gelijk is aan de absolute waarde van het met het teeken $(-1)^q$ aangedane getal in het énoncé van het lemma opgegeven.

4. Brengt men met het polytoop $(P)_n$, waarvan $(a_0, a_1, a_2, \ldots, a_{n-1})$ het symbool der kenmerkende getallen is, den veelterm

$$a_0 + a_1 x + a_2 x^2 + \ldots + a_{n-1} x^{n-1} + x^n$$

in verband en noemt men dien veelterm de „functie van EULER" van het polytoop, dan kan de betrekking tusschen de kenmerkende getallen van het prismotoop en die van de constituenten eenvoudig uitgedrukt worden door:

STELLING I. „De functie van EULER van een prismotoop is het gedurig product der functies van EULER van de constituenten."

Gevolgen. „De functie van EULER van het simplex $S(n+1)$ van R_n is

$$(n+1)_1 + (n+1)_2\, x + (n+1)_3\, x^2 + \ldots + (n+1)_1\, x^{n-1} + x^n,$$

waarvoor geschreven kan worden $\frac{1}{x}\{(x+1)^{n+1} - 1\}$."

„De functie van EULER van het simplotoop (vergelijk blz. 45 van

deel II van mijn leerboek „Mehrdimensionale Geometrie", Leipzig, Göschen, 1905) met de constituenten $S(n_i+1)$, $(i=1, 2, \ldots, p)$ is voorgesteld door $\frac{1}{x^p}\{(x+1)^{n_1+1}-1\}\{(x+1)^{n_2+1}-1\}\ldots\{(x+1)^{n_p+1}-1\}$."

„De functie van EULER van een prisma van den k^{den} rang is deelbaar door $(2+x)^k$. Dus stelt $(2+x)^n$ de functie van EULER voor van een n-dimensionaal parallelotoop (t. a. p., blz. 39, deel II en, wat de kenmerkende getallen betreft, regel $B_n \ldots$ van blz. 245, deel II)."

Dus staan de kenmerkende getallen van het parallelotoop in R_n op eenvoudige wijs in verband met de cijfers van het getal, dat de n^{de} macht van 21 aangeeft, als men de gewone herleiding tot hoogere eenheden achterwege laat en dus schrijft $21^3 = 8\,(12)\,6\,1$, $21^4 = (16)\,(32)\,(24)\,8\,1$, enz.

Voorbeeld. We beschouwen het zesdimensionale prismotoop $(tCO; tCO)$ met twee constituenten tCO (t. a. p. het laatste lichaam van fig. 55 blz. 189, deel II); omdat aan tCO het symbool (48, 72, 26) der kenmerkende getallen beantwoordt vinden we

$$(48+72x+26x^2+x^3)^2 = 2304+6912x+7680x^2+3840x^3+820x^4+52x^5+x^6$$

als functie van EULER en dus (2304, 6912, 7680, 3840, 820, 52) als symbool der kenmerkende getallen.

Aanmerking. Stelling I is niet omkeerbaar, d.w.z. uit de ontbindbaarheid van de functie van EULER in factoren die als functies van EULER van polytopen met een geringer aantal afmetingen kunnen optreden, volgt nog niet, dat het onderhavige polytoop een prismotoop is. Zoo komt het lichaam tO (t. a. p., het laatste lichaam der eerste rij van fig. 55, blz. 189, deel II) in symbool (24, 36, 14) van kenmerkende getallen overeen met het twaalfzijdige prisma P_{12} en is dus zijn EULER'sche functie $24+36x+14x^2+x^3$ te ontbinden in de EULER'sche functies $12+12x+x^2$ en $2+x$ van grondvlak en opstaande ribbe van P_{12}, hoewel tO geen prisma is.

Stelt men $x=-1$, dan volgt uit stelling I, dat het gedurig product der vormen van EULER van de constituenten den vorm van EULER van het prismotoop oplevert. Dus geldt:

STELLING II. „Een prismotoop voldoet dan en ook alleen dan aan de wet van EULER als al de constituenten dit doen."

Verstaat men onder de „grenselementensom" van het polytoop $(P)_n$ met $(a_0, a_1, \ldots, a_{n-1})$ als symbool der kenmerkende getallen de uitdrukking $a_0+a_1+\ldots+a_{n-1}+1$, waarbij de laatste eenheid weer op het polytoop zelf doelt, dan volgt uit de eerste stelling voor $x=1$:

STELLING III. „De grenselementensom van een prismotoop is het gedurig product der grenselementensommen van de constituenten."

Gevolgen. „De grenselementensom van het boven aangevoerde simplotoop is $(2^{n_1+1}-1)(2^{n_2+1}-1)\ldots(2^{n_p+1}-1)$."

„De grenselementensom van het n-dimensionaal parallelotoop is 3^n."

Voorbeeld. De grenselementensom van het boven vermelde prismotoop (tCO; tCO) is $147^2 = 21609$.

Natuurkunde. De Heer P. ZEEMAN biedt eene mededeeling aan van den Heer E. E. MOGENDORFF: „*Som- en verschiltrillingen in lijnen spectra,*"

(Mede aangeboden door den Heer H. A. LORENTZ).

De veronderstelling, dat in lijnen spectra combinatie trillingen voorkomen, analoog aan de bekende combinatie tonen, die door VON HELMHOLTZ[1]) uitvoerig bestudeerd zijn, is niet nieuw.

V. A. JULIUS[2]) heeft ter verklaring van het groot aantal lijnenparen (doublets) met constant trillingsverschil, die in vele spectra zijn waargenomen, het bestaan van som- en verschiltrillingen aangenomen.

Indien in het infra-rood lijnen van de frequentie

$$n_1 \,,\; n_2 \,,\; n_3 \,,\; n_4 \,,\; n_5 \,.\; n_6 \,,\; n_7 \,,\; n_8$$

voorkomen, kunnen deze in het zichtbare spectrum de combinaties

$$n_1 + n_3 \,,\; n_2 + n_3 \quad ; \quad n_1 + n_4 \,,\; n_2 + n_4 \quad ; \quad n_1 + n_5 \,,\; n_2 + n_5 \; enz.$$

geven en deze lijnen vertoonen blijkbaar het trillingsverschil $n_1 - n_2$.

De hypothese van JULIUS kon geen stand houden, omdat in het infra-rood geen intense lijnen zijn waargenomen, die aanleiding kunnen geven tot som-trillingen van zoo groote intensiteit, als het eerste lijnenpaar van een hoofdreeks (b.v. de bekende D lijnen van Na). Kort daarna werd door RYDBERG, KAYSER en RUNGE aangetoond, dat in vele lijnenspectra reeksen voorkomen, terwijl uit het verschijnsel van ZEEMAN gebleken is, dat we te doen hebben met paren parallel loopende reeksen.

Nadat door MOLL[3]), BERGMANN[4]) en PASCHEN[5]) een groot aantal lijnen in het infra-rood gemeten waren, werd door RITZ van de

---

1) HELMHOLTZ, Poggend. Ann. 99, p. 532, 1856.

2) V. A. JULIUS, De lineaire spectra der elementen. Versl. der Kon. Ak. v. Wet. te Amsterdam, Dl. 26.

3) W. J. H. MOLL, Onderzoek van ultra-roode spectra, Diss. Utrecht, 1907.

4) A. BERGMANN, Beiträge zur Kenntnis der ultraroten Emissionsspektra der Alkalien. Inaug. Diss. Jena 1907.

5) F. PASCHEN, Kenntnis ultraroter Linienspectra, Ann. d. Phys. Bd. 27, p. 537—571, 1908.

ligging dezer lijnen rekenschap gegeven met behulp van de door hem gegeven spectraalformule, [1])

De combinaties van RITZ komen voor een goed deel neer op het nemen van sommen en verschillen van waargenomen trillingsgetallen, zooals voor eenige gevallen door RITZ zelve wordt ogemerkt. [2]) Dat RITZ echter niet gedacht heeft aan het karakter van som- en verschiltrillingen blijkt uit het feit, dat in zijne verhandeling niet is gelet op de *intensiteit* der lijnen, die in de combinaties optreden. RITZ meent in de waarneming der nieuwe lijnen een steun te vinden voor de opvatting, dat de spectraalformules met twee orde getallen geschreven moeten worden. Het is echter duidelijk, dat *elke spectraalformule,* die de grond-lijnen juist weergeeft, ook past voor deze nieuwe lijnen, zoodat het combinatie principe niet als voorrecht van RITZ's spectraalformule beschouwd mag worden. Beter is het van deze lijnen rekenschap te geven zonder een spectraalformule te gebruiken Dat RITZ aan iets anders denkt, dan juist aan som- en verschiltrillingen blijkt verder in zijne verhandeling: „Das magnetische Feld im Atom kann bei allen Spektren betrachtet werden als erzeugt durch zwei Pole entgegengesetzten Vorzeichens; jedes der zwei Glieder von $(m, \alpha, \beta) - (n, \alpha', \beta')$ stellt je den Einflusz *eines* Poles dar; jeder dieser Pole kann im Atom verschiedene Lagen annehmen, die z.B. bei Wasserstoff äquidistant auf einer Geraden liegen. Vertauschung dieser Lagen untereinander entspricht dem Kombinationsprinzip. Allgemeiner kann man wohl die Vermutung aussprechen, dasz *sich die einfachen Gesetze auf die Lagen dieser Pole im Atom beziehen.*" [3])

Het is mij gebleken, dat het de *meest intensieve lijnen* uit een spectrum zijn, in het bijzonder het *eerste lijnenpaar van een hoofdreeks,* dat aan een vlam de karakteristieke kleur verleent, welke tot

---

[1]) W. RITZ, Ann. d. Physik. 12, p. 264, 1903 (Inaug. Diss.) en Physik. Zeitschrift, 16, 1908, p. 521.

[2]) Phys. Zeitschr. 16, 1908, p. 523, „bei den oben sub 1, 3, 4, angeführten Fällen hat man sogar ausschlieszlich Differenzen oder Summen beobachteter Wellenzahlen zu berechnen." De combinatie $\nu = (2, p, \pi) - (m, p, \pi)$, $m = 3, 4, 5, \ldots$ b.v. is te beschouwen *als* $\nu = \{(1, 5, s, \sigma) - (m, p, \pi)\} - \{(1, 5, s, \sigma) - (2, p, \pi)\}$ l.c. pag. 521. Echter ook de gevallen 6 en 7 pag. 522 zijn als som- en verschiltrillingen te beschouwen:

$\nu = (2, p, \pi) - (m, p_1 - p_2, \pi_1 - \pi_2) = \{(2, p, \pi) - (3, d, \delta)\} + \{(3, d, \delta) - (m, p_1 - p_2, \pi_1 - \pi_2)\}$ l.c. pag, 521 en 522

$\nu = (4, p_1 - p_2, \pi_1 - \pi_2) - (m, p_1 - p_2, \pi_1 - \pi_2) = \{(3, d, \delta) - (m, p_1 - p_2, \pi_1 - \pi_2)\} - \{(3, d, \delta) - (4, p_1 - p_2, \pi_1 - \pi_2)\}$ l.c. pag. 522.

Over de beteekenis van geval 5 wordt in deze verhandeling nader gesproken.

[3]) L.c. pag. 523 en 524. Ook W. RITZ, Magnetische Atomfelder u. Serienspektren, Ann. d. Physik 25, 660, 1908.

het ontstaan van combinatie-trillingen aanleiding geven. De intensiteit der som- en verschiltrillingen is echter betrekkelijk gering; voor de in het infra-rood gelegen lijnen kan daaromtrent onzekerheid bestaan, voor een aantal lijnen in het zichtbare spectrum blijkt de geringe intensiteit al uit het feit, dat zij door vroegere waarnemers niet gezien zijn.

De aanwezigheid van combinatie-lijnen wijst er op, dat in het trillende systeem eenige slingeringen met zoo groote amplitude plaats vinden, dat voor deze de eenvoudige slingerwet, dat de kracht, die het trillende deeltje (systeem) naar zijn evenwichtsstand terugdrijft evenredig met de uitwijking is, niet geldig is. Deze kracht hangt nu ook van hoogere machten van die uitwijking af. Neemt men, zooals HELMHOLTZ voor de combinatie-tonen deed, ook hier aan, dat de beweging veroorzakende kracht óók afhangt van het kwadraat der amplitudo, dan kan men uit twee dergelijke trillingen een nieuw systeem van combinatie-trillingen verwachten.

Van alle tot dusverre bekende reeksen (hoofd-, eerste en tweede nevenreeks hebben *de eerste lijnen de grootste intensiteit*; deze lijnen treden, zooals uit het volgende blijken zal, in combinaties op en het is duidelijk, dat voor deze trillingen het bovengezegde geldt.

Waar in 't vervolg gesproken wordt over het verschil of de som van twee lijnen, wordt het verschil, resp. de som van de trillingsgetallen bedoeld, door die lijnen voorgesteld.

Lithium: In een verhandeling omtrent een nieuwe empirische spectraalformule [1]) is een aantal lijnen van dit element als derde nevenreeks genoemd. Wij hebben hier te doen met een *verschil-reeks*, waarvan de termen de verschillen in frequentie voorstellen tusschen de 1e lijn der hoofdreeks en elk der volgende. In onderstaande tabel bevat de eerste kolom de *waargenomen* golflengten der hoofdreeks in Å. E. [2]), de tweede geeft de trillingsverschillen, de derde de daaruit berekende golflengte λ_b, de vierde kolom eindelijk de waargenomen golflengte λ_w. Achter deze is de waarnemer door zijn initiaal aangewezen met de door dezen opgegeven *mogelijken* waarnemingsfout. Het is duidelijk, dat λ_b gevolgd moet worden door een $\pm \Delta$, aangezien deze golflengte berekend is uit waargenomen lijnen, waarin een waarnemingsfout waarschijnlijk is.

De *eerste lijn* (6240,1) van deze verschilreeks geeft met de eerste lijnen van beide nevenreeksen wederom verschiltrillingen. De eerste

---

[1]) E. E. MOGENDORFF, over een nieuwe empirische spectraalformule, Versl. der Kon. Akad. v. Wet. Nov. 1906. Diss. Amsterdam 1906.

[2]) Deze lijnen zijn de *sterkste* van het *Li*-spectrum. KAYSER en RUNGE, Handb. der Spectr. Bd. II. pag. 517.

		λ_b	λ_w [1]
6708.2			
	16026	6240.1	6240.3 (S 0.4)
3232.77			
	21571	4635.9	4636.3 (S 0.4)
2741.39			
	24116	4146.6	4148.2 (S 1.0)
2562.60			
	25495	3921.4	3921.8 (E. H.?)
2475.13			

kolom bevat de lijnen der nevenreeksen; (1, I N.R.) beteekent de 1ste lijn der eerste nevenreeks; de 2e kolom geeft het trillingsverschil met de lijn 6240,1, de eerste lijn der verschilreeks.

		λ_b	λ_w
(1, I N. R.) 6103.77	358	279331	niet waarg.
(2, I N. R.) 4602.37	5702	17538	17551.6 (P. 5) [2]
(3, I N. R.) 4132.44	8173	12235.5	12232.4 (P. 2)
(1, II N. R.) 8127.0	3721	26874	26875.3 (P. 1.5)
(2, II N. R.) 4972.11	4086.3	24472.2	24467 (P. 5) [3]
(3, II N. R.) 4273.44	7373	13563.1	13566.4 (P. 1)

De tweede lijn der verschilreeks 4635,9 geeft een verschiltrilling met (1, I N. R.) (2, V. R.) — (1, I N. R.) = 21571 — 16384 = 5187 $\lambda_b = 19278{,}7$ $\lambda_w = 19290$ (P. 5) [3].

Bergmann ontdekte in het infra-rood der alcaliën een aantal lijnen, die een reeks vormen. De grens van deze nieuwe reeks, wordt uit de eerste nevenreeks afgeleid, evenals de grens der nevenreeks volgens Rydberg—Schuster uit de hoofdreeks gevonden wordt n.l. grens nevenreeks—grens Bergm. reeks = eerste lijn der eerste nevenreeks. Voor Lithium grens B.R. = 28581,8 — 16379,3 = 12202,5 [4].

1) S = Saunders, E. H. is Exner en Haschek (3921,8 is in het vonken spectrum waargenomen).

2) P. = Paschen.

3) F. Paschen, Ann. d. Physik, 33, 1910, pag. 724.

4) 28581,8 is uit de verhandeling van Nov. 1906 genomen. Deze getallen zijn tot vacuum gereduceerd volgens de bepalingen der luchtdispersie van Kayser en Runge.

De formule $n = 12202,5 - \frac{109675}{(m+3)^2}$ $m = 1,2$ geeft [1]) $\lambda = 18696$ en 12794. De waarneming gaf 18697,0 (P. 3) en 12782,2 (P. 8). De eerste lijn der eerste nevenreeks geeft met de lijnen van B. R. somtrillingen:

(1 B. R.) + (1, I N.R.) = 21732,5 $\lambda_b = 4601,4$ $\lambda_w = 4601,6$ (S).
(2 B. R.) + (1, I N.R.) = 24207 $\lambda_b = 4131$. Deze lijn is niet gescheiden van (3, I N.R.).

De lijnen van B. R. geven een verschiltrilling:

(2, B.R.) — (1, B.R.) = 7813,6 [2]) — 5348 [2]) = 2465,6 $\lambda_b = 40558$ $\lambda_w = \left\{ \begin{matrix} 40461 \\ 40489 \end{matrix} \right.$ (P. 10)

Natrium: De eerste lijn der hoofdreeks geeft met de volgende,

		λ_b	λ_w
5896.16 5890.19	13314.68	7510.5	niet waarg.
3303.07 3302.47	13303.0	7517.2	
2852.91	18091.74	5527.3	5527.1 (K. H.) 5528.2 (S.)
	18074.55	5532.75	5531.7 (K. H.) 5532.7 (S.)
2680.46	20366.84	4916.0	4914 (S.)
	20329.65	4918.9	4918.4 (S.)
2593.98	21590.6	4631.7	4629.4 (K. H.) 4625.5 (S.)
	21573.4	4636.4	4633.1 (K. H.) 4629.5 (S.)
2543.85	22350.3 22333.1	4474.2 4447.7	4472.5 (S.)
2512.23	22845.07 22827.87	4377.2 4380.6	4372 (S.)

[1]) Dit is de oorspronkelijke Rydberg'sche formule. Of voor Bergmann's reeks de formule $n = A - \frac{109675}{\left(m + a + \frac{b}{m}\right)^2}$ gebruikt moet worden, kan thans nog niet worden uitgemaakt, waaromtrent bij Caesium nader. Ritz geeft voor deze lijnen de formule $(3, d, \delta) - (m, p_1 - p_2, \pi_1 - \pi_2)$, $m = 4,5, \ldots.$ (l.c. pag. 522, geval 5). Echter is $\pi_1 - \pi_2$ bijna nul en $p_1 - p_2$ bovendien zóó klein, dat deze constanten bijna geen invloed uitoefenen, zooals Ritz zelve pag. 523. opmerkt: „diese Serien entfernen sich alle nur wenig von $A - \frac{N}{m^2}$; besonders bei Li, Na ist dies der Fall, während be K, Rb, Cs, die Beobachtungen zu ungenau sind, um einige Sicherheit zu gewinnen". Uit waarnemingen in Th, Al, Zn, Cd, Mg en Ca spectra besluit Paschen, dat deze combinatie van Ritz minder juist is. Ann. d. Phys. 29, 1909, p. 640.

[2]) De $\Delta\lambda$ is bij deze lijnen van grooten invloed.

evenals bij *Li*, een verschil-reeks, welke LENARD, ook KONEN en HAGENBACH, SAUNDERS waarnamen als een reeks van onscherpe paren met constant trillingsverschil. De voorgaande tabel is overeenkomstig met de eerste bij *Li*.

Deze verschilreeks geeft wederom met de eerste lijnen der nevenreeksen (evenals bij *Li*) aanleiding tot nieuwe verschiltrillingen (paren). De eerste lijn der verschilreeks wordt aangewezen door (1, *V.R.*).

(1,V.R.) — (1,IN.R.)	= 1096,21,	$\lambda_b = 91224$	λ_w 9,048 (P.)
(1,V.R.) — (1,IN.R.)	= 1100,5 ,	$\lambda_b = 90868$	9,085 (P.)
(2,IN.R.) — (1,V.R.)	= 4281,97,	$\lambda_b = 23354$	, $\lambda_w = 23361$ (P.8,0)
(2,IN.R.) — (1,V.R.)	= 4277,07,	$\lambda_b = 23381$	, $\lambda_w = 23391,3$ (P.10)
(3,IN.R.) — (1,V.R.)	= 6768,46,	$\lambda_b = 14774$	1,44μ (MOLL*)[1]
(3,IN.R.) — (1,V.R.)	= 6763,1 ,	$\lambda_b = 14786$	
(1,V.R.) — (1,IIN.R.)	= 4529,08,	$\lambda_b = 22080$	$\lambda_w = 22084,2$ (P.2,5)
(1,V.R.) — (1,IIN.R.)	= 4534 ,	$\lambda_b = 22055,5$	$\lambda_w = 22056,9$ (P.2)
(2,IIN.R.) — (1,V.R.)	= 2933,28,	$\lambda_b = 34092$	34165 (P)
			3,42μ (MOLL*)
(2,IIN.R.) — (1,V.R.)	= 2927,74,	$\lambda_b = 34156$	34203 (P)
(3,IIN.R.) — (1,V.R.)	= 6105,85,	$\lambda_b = 16378$	1,57μ (MOLL*)[1]
(3,IIN.R.) — (1,V.R.)	= 6100,48,	$\lambda_b = 16393$	

Ook (2, V(R.) geeft combinaties:

(3, I.N,R.) — (2, V.R.) = 1991,4 $\lambda_b = 50217$ $\lambda_w = 5,023\ \mu$ (P.)

(2, V.R.) — (2, II.N.R.) = 1843,7 $\lambda_b = 54240$ $\lambda_w = 5,430\ \mu$ (P.)

De reeks van BERGMANN is door 2 lijnen vertegenwoordigd. De grens van de IN.R. is 24491,1[2]). Voor B.R. vinden we de formule

$$n = 12272,63 - \frac{109675}{(m+3)^2}, \; m = 1,2$$

$m = 1$ geeft $\lambda_b = 18457$ $\lambda_w = 18459,5$ (P. 2) 1,85 (MOLL)
$m = 2$ „ $\lambda_b = 12684,6$ $\lambda_w = 12677,6$ (P. 8) 1,27 (MOLL)
$m = 3$ „ $\lambda_b = 10838,8$ is niet waargenomen.

Deze 3 lijnen geven soms trillingen met de 1ste lijn der IN.R. (1,B.R.) beteekent de eerste lijn van BERGMANN's reeks.

(1,IN.R.) + (1,B.R.) = 17620,17, $\lambda_b = 5675,30$ $\lambda_w = 5675,92$ (K. en R. 0,15)

(1,IN.R.) + (1,B.R.) = 17635,72, $\lambda_b = 5670,38$ $\lambda_w = 5670,40$ (K. en R. 0,15)

(1,IN.R.) + (2,B.R.) = 20090,59, $\lambda_b = 4977,50$ $\lambda_w = 4976,1$ (K,H.)

---

1) De met * gemerkte waarnemingen van MOLL konden niet nauwkeurig gemeten worden Diss. p. 50.

2) Versl. Nov. 1906 pag. 438.

(1,IN.R.) + (2,B.R.) = 20106,14, $\lambda_b = 4973,55$ $\lambda_w = 4973$ (K.H.).
(1,IN.R.) + (3,B.R.) = 21429,02, [1] $\lambda_b = 4666,6$ dicht bij 4665,2 (4, I, N.R.)
(1,IN.R.) + (3,B.R.) = 21444,57, [1] $\lambda_b = 4663,2$ $\lambda_w = 4660$, (K.H.). 4660,2 (S.)

De beide eerste lijnen van B.R. geven een verschiltrilling

(2.B.R.) — (1.B.R.) = 2470,42 $\lambda_b = 40480$ 4,06 μ (MOLL). {40391, 40449, 40572} (P.)

(De *berekende* lijnen geven het trillingsverschil 2465,6 en daarbij $\lambda_b = 40558$).

De lijn 2,90 μ van MOLL is waarschijnlijk een verschiltrilling:

(1,IN.R.) — (1,IIN.R.) = 3432,37, $\lambda_b = 29135$.

Kalium: Bij dit element en de volgende Rb. en Cs. met grooter atoomgewicht is een verschilreeks, uit de hoofdreeks gevormd, niet waargenomen. Met toenemend atoomgewicht schijnt de intensiteit der hoofdtrillingen bij de gebruikte temperatuur niet groot genoeg te zijn, om voor de waarneming met voldoende sterkte de verschiltrillingen op te wekken. In elk geval schijnen de omstandigheden van hun ontstaan zóó te zijn, dat hun energie verdeeld wordt over combinaties, met de eerste lijnen der nevenreeksen; dergelijke combinaties zijn n.l. wèl waargenomen. De berekening geeft voor K. als eerste lijnenparen van een verschilreeks:

8561 en 8533; 6262 en 6242,9.

PASCHEN geeft als eerste lijnenpaar der IN.R. 11689.8 en 11771,7. De eerste lijnen der (berekende) verschilreeks geven met de eerste lijnen der nevenreeksen verschiltrillingen:

(1, V. R.) — (1, I N. R.)	= 3164,9	$\lambda_b = 31598$	$\lambda_w = 31596,8$ (P. 4)	3,14 (MOLL)
(1, V. R.) — (1, I N. R.)	= 3186,2	$\lambda_b = 31387$	$\lambda_w = 31395$ (P. 5)	
(2, I N. R.) — (1, V. R.)	= ? [2]	λ_b ?	$\lambda_w = 37075,6$ (P. 3)	3,73 (MOLL)
(2, I N. R.) — (1, V. R.)	= 2676 [2]	$\lambda_b = 37369$	$\lambda_w = 37370,7$ (P. 5)	
(3, I N. R.) — (1, V. R.)	= 5484,9	$\lambda_b = 18232$		niet waarg.
(3, I N. R.) — (1, V. R.)	= 5465,1	$\lambda_b = 18298$		
(1, V. R.) — (1, II N. R.)	= 3695,5	$\lambda_b = 27060$	$\lambda_w = 27065,6$ (P. 1)	2,76 (MOLL)
(1, V. R.) — (1, II N. R.)	= 3677,0	$\lambda_b = 27197$	$\lambda_w = 27215$ (P. 2)	
(2, II N. R.) — (1, V. R.)	= 2730,7	$\lambda_b = 36621$	$\lambda_w = 36614,3$ (P. 4)	
(2, II N. R.) — (1, V. R.)	= 2750,0	$\lambda_b = 36364.2$	$\lambda_w = 36372,7$ (P. 4)	
(3, II N. R.) — (1, V. R.)	= 5554,4	$\lambda_b = 18003.7$		niet waarg.
(3, II N. R.) — (1, V. R.)	= 5573,8	$\lambda_b = 17941.3$		

[1] De lijn (3,B.R.) is berekend, niet waargenomen!

[2] Van het 2e lijnenpaar der I N.R. is $\lambda = 6964,4$ $n = 14357$ door RITZ waargenomen. Deze waarde schijnt beter, dan 6966,3 van SAUNDERS. De andere component is niet waargenomen; ze kan uit de combinatie door terugrekenen gevonden worden. Ze ligt in de onmiddellijke nabijheid van 6938,8 (2. II, N.R.).

(2, V. R.) — (1, I N. R.) = 7464	$\lambda_b = 13398$		niet waarg.
(2, V. R.) — (1, I N. R.) = 7474,9	$\lambda_b = 13378$		
(2, V. R.) — (2, I N. R.) = ?	λ_b ?	$\lambda_w = 6.236\ \mu$ (P.)	
(2, V. R.) — (2, I N. R.) = 1612,7	$\lambda_b = 62010$	$\lambda_w = 6.203\ \mu$ (P.)	
(3, I N. R.) — (2, V. R.) = 1185,8	$\lambda_b = 84332$	$\lambda_w = 8.452\ \mu$ (P.)	
(3, I N. R.) — (2, V. R.) = 1176,4	$\lambda_b = 85004$	$\lambda_w = 8.510\ \mu$ (P.)	

(2, V. R.) — (1, II N. R.) = 8032,9	$\lambda_b = 12449$		niet waarg.
(2, V. R.) — (1, II N. R.) = 7927,4	$\nu_b = 12614.4$		
(2, V. R.) — (2, II N. R.) = 1548,5	$\lambda_b = 64580$	$\lambda_w = 6.461\ \mu$ (P.)	
(2, V. R.) — (2, II N. R.) = 1558	$\lambda_b = 64184$	$\lambda_w = 6.431\ \mu$ (P.)	

De lijnen 15165,8 (P. 2); 11028 (P 1,5), 9520 (B.), 6908 (B.) en 8500 (B.) vormen een B.R. De eerste twee lijnen geven een verschiltrilling:

40115,5 (P. 10)

(2,B.R.) — (1,B.R.) = 2474,1 [1]) $\lambda_b = 40420$ $\lambda_w = 4{,}04\ \mu$ (MOLL)

Somtrillingen van de lijnen van B.R. met die der IN.R. zijn niet waargenomen.

De lijn 4642,5 (S.) of 4642,35 (R.) kan als een somtrilling beschouwd worden van de 1ste lijn der Hoofdreeks met (1,N.R.). We krijgen nl.

(1,H.R.) + (1,IN.R.) = 21540 $\lambda_b = 4642{,}4$.

Rubidium: SAUNDERS geeft als eerste lijnenpaar der H.R. 7947,6 en 7800,2. De trillingsgetallen van de verschilreeks zijn 11138,3 en 10978 (I,V.R.), 15259,3 en 15056,4 (2,V.R.). De daarmee correspondeerende golflengten zijn niet waargenomen. Deze lijnen treden weder in combinaties op met de eerste lijnen der nevenreeksen. H. M. RANDALL [2]) en F. PASCHEN [2]) hebben dit spectrum uitgemeten; eerstgenoemde beneden 28000 Å.E. Als eerste lijnenpaar der eerste nevenreeks vindt RANDALL 15290,3 en 14754,0 BERGMANN mat vroeger 15410 en 14850. RITZ corrigeerde deze waarde door de metingen van kalium van BERGMANN met die van PASCHEN te vergelijken en vond 15265 en 14727. Volgens mijne vroegere berekeningen [3]) is 15185 de component met grootste golflengte. Als eerste lijnenpaar

---

[1]) Men lette er hier bijzonder op, dat λ_b door een $\pm\Delta$ gevolgd wordt en de *mogelijke*, ofschoon niet *waarschijnlijke* waarde van Δ is de som van de mogelijke waarnemingsfouten in de beide eerste lijnen der reeks. Deze aanwijzing komt overeen met $4\triangle p - 5\wr p$ van RITZ. PASCHEN twijfelt aan de juistheid van deze verschiltrilling. Ann. de Phys. Bd. 33—1910, pag. 733.

[2]) F. PASCHEN, Ann. d. Phys. 33, 1910 p. 717.
H. M. RANDALL, Ann. d. Phys. 33, 1910 p. 739.

[3]) Diss. Amsterdam 1906.

der II N.R. geeft RANDALL 13667,7 en 13237,0. Voor de volgende berekeningen is van RANDALL's metingen gebruik gemaakt.

(1, V. R.) — (1, I N. R.)	= 4360,5	λ_b = 22933,2	λ_w = 22936,7 (R. 1)	MOLL 2,28
(1, V. R.) — (1, I N. R.)	4438	λ_b = 22532.4	λ_w = 22533,0 (R 0,8)	
(2, I N.R.[1]) — (1, V. R.)	= 1912,2	λ_b = 52296	λ_w = 52313,4 (P. 6)	
(3, I N. R.) — (1, V. R.)	= 4973,3	λ_b = 20107	niet waargen.	
(3, I N. R.) — (1, V. R.)	= 4898,3	λ_b = 20415		

(1, V. R.) — (1, II N. R.)	= 3583,4	λ_b = 27906,3	λ_w = 27909,8 (R. 2)
(1, V. R.) — (1, II N. R.)	= 3661,5	λ_b = 27311,3	λ_w = 27319,8 (R. 2)
(1, V. R.) — (2, II N.R.)[1]	= 2599,1	λ_b = 38474	λ_w = 38511,4 (P. 3)

(2, V. R.) — (2, I N.R.)	= 2166,2	λ_b = 46163,3	λ_w = 46190,1	(P. 4)
(2, V. R.) — (1, II N.R.)	= 7739,9	λ_b = 12920,2	λ_w = 12924,1	(R. 3)
(2, V. R.) — (1, II N.R.)	= 7704,7	λ_b = 12979,3	λ_w = 12986,6	(R. 3)
(2, V. R.) — (2, II N.R.)[2]	= 1554,2	λ_b = 64343	λ_w = 6,436 μ	(P).
(2, V. R.) — (2, II N.R.)[2]	= 1518,4	λ_b = 65859	λ_w = 6,567 μ	(P.)

De lijnen 13442, 10069, 8872, en 8271 vormen B. R. De 2 eerste lijnen, die ook hier de intensiefste zijn, vormen een verschiltrilling:

(2, B. R.) — (1, B. R.) = 2491,9 λ_b = 40130 λ_w = 4,03 (MOLL).

De lijn 5165,35 (R.) is waarschijnlijk een somtrilling van de 1ste lijn der H. R. en (1, I N. R.). Ze komt overeen met 4642,5 bij kalium.

Caesium. PASCHEN [3]) geeft als 1ste lijnenpaar van de hoofdreeks 8521,2 en 8943,6. Een verschilreeks is niet waargenomen; berekend worden de trillingsgetallen 10216 en 10589,0 (1, V.R.), 14059,1 en 14533,0 (2, V.R.).

34892,5 en 36127,7 vormt het eerste lijnenpaar der I N.R., 14694,8 en 13588,1 de eerste der II N.R. De volgende combinaties zijn waargenomen:

(1, V.R.) — (1, I N.R.)	= 7350,9	λ_b = 13604	λ_w = 13605,8 (P. 1)
(1, V.R.) — (1, II N.R.)	= 3412,7	λ_b = 29320	λ_w = 29318,2 (P. 2) 29317,4 (R.2)
(1, V.R.) — (1, II N.R.)	= 3231,0	λ_b = 30959,5	λ_w = 30962,9 (P. 3)
(2, II N.R.) — (1, V.R.)	= 2369.8	λ_b = 42198	λ_w = 42202,3 (P. 10)
(2, II N.R.) — (1, V.R.)	= 2552,2	λ_b = 39182,5	λ_w = 39180,1 (P. 6)
(2. V.R.) — (2, II N.R.)	= 1472	λ_b = 67934	λ_w = 6,807 μ (P.)
(2, V.R.) — (2, II N.R.)	= 1391,8	λ_b = 71850	λ_w = 7,193 μ (P.)

De lijnen der I N. R. zijn vergezeld door satellieten. Hiermede hangt samen, dat BERGMANN's Reeks uit paren met constant trillingsverschil bestaat. De paren 10127 (B.) / 10028 (P.); 8082,02 (L.) / 8019,62 (L.) / 8017,1 (S.); 7280,5 (S.) / 7228,8 (S.) / 7227,46 (L.)

---

[1]) (2, I N. R.) is hier λ = 7757,9 volgens SAUNDERS. (2, II N. R.) is niet zeker bekend.

[2]) Hier is in de berekening het paar 7406,19 en 7277,01 van LEHMANN opgenomen.

[3]) F. PASCHEN, Ann. d. Phys. Bd. 33, 1910, p. 731.

6872,6 (S.)	6630,5 (S.)	6475 (S.)	6359 (S.)	vormen hier een reeks,
6826,9 (S.)	6588 (S.)	6434 (S.)	6325 (S.)	

waarvan de grens op de reeds besproken wijze uit de eerste nevenreeks gevonden wordt [1]). Daar echter de eerste nevenreeks niet nauwkeurig gemeten is, kan ook de grens van BERGMANN's reeks slechts bij benadering langs dezen weg worden bepaald. Het feit, dat deze reeks uit paren bestaat hangt samen met de satellieten, die de I. N. R. vergezellen [2]).

HICKS [3]) berekent voor deze lijnen de constanten in RYDBERG's formule en in de door mij gegevene empirische formule. De waarnemingsfouten in deze lijnen zijn te groot, om uit te maken, welke formule de voorkeur verdient. Het is mij gebleken, dat een verandering binnen de mogelijke waarnemingsfout van de lijnen, die aan de berekening ten grondslag werden gelegd, een aanmerkelijken invloed op die constanten heeft en ook op de berekende afwijkingen van de andere lijnen.

De eerste twee lijnen van bovengenoemde reeks geven weer een verschiltrilling, de lijn 3,97 μ van MOLL; het verschil van de waargenomen lijnen geeft 3,89.

Waterstof. De formule van BALMER voor een waterstofreeks kunnen we aldus schrijven: $n = \frac{109675}{2^2} - \frac{109675}{(m+2)^2}$ (I), $m = 1, 2, \ldots$

Het is merkwaardig, dat de grens van deze reeks juist $^1/_4$ van de universeele constante bedraagt. Dit verschijnsel is verklaard, wanneer we deze waargenomen reeks als een verschil-reeks beschouwen, die overeenkomt met degene, die door LENARD e.a. in het spectrum van *Na* ontdekt is. Wanneer we voor de hoofdreeks van *H*, die in het ultra-violet ligt, de formule $n = A - \frac{109675}{(m+1)^2}$ (II), $m = 1, 2, \ldots$ aannemen, stelt formule (I) de lijnen voor, wier frequentie het trillingsverschil is van de eerste lijn van formule (II) met elk der volgende.

---

[1]) De metingen van RANDALL (Ann. d Phys. Bd. 33, 1910, p. 743) zijn nauwkeuriger.

[2]) W. RITZ, l.c. p. 522, Geval 5.

[3]) W. M. HICKS, A critical study of spectral series, Phil. Transact. of the R.S. London, Ser. A, Vol. 210, p. 85, 1910. Hicks neemt de formule $n = A - \frac{N}{\left(m + a + \frac{b}{m}\right)^2}$ aan. Waarschijnlijk heeft Prof. HICKS geen kennis genomen van de Proceedings of the Meeting of Nov. 27. 1906 van deze Akad. Van dit stuk en van mijne diss. Amsterdam verscheen een referaat in de Beibl 1907. HICKS vermeldt niet, dat deze formule elders reeds behandeld is.

De grens van de verschilreeks is $n_\infty - n_1 = A - n_1$ en dit is de grens, waartoe we volgens RYDBERG-SCHUSTER voor een nevenreeks komen. Een verschilreeks maakt dus den indruk van een nevenreeks, omdat ze naar een zelfde grens convergeert (zie Lithium).

Het feit, dat H_α uit 2 componenten bestaat, wier afstand 0.14 — H_δ uit twee componenten, wier afstand 0.08 A.E. is volgens MICHELSON, wijst er op, dat wij niet met een constant trillingsverschil te doen hebben en pleit tegen het karakter van een nevenreeks. [1])

De lijnen van deze verschilreeks geven wederom verschiltrillingen en wel de door PASCHEN gemetene 18751,3 (1) en 12817,6 (1,5).

Deze lijnen worden binnen de mogelijke waarnemingsfout voorgesteld door $n = \frac{109675}{9} - \frac{109675}{16}$ en $n = \frac{109675}{9} - \frac{109675}{25}$

$\lambda_b = 18751,6$ $\lambda_b = 12818,7$ en zijn dus te beschouwen, als verschiltrillingen tusschen de eerste lijn der verschilreeks met de tweede en derde lijn dier reeks of òòk als verschiltrillingen tusschen de tweede lijn der hoofdreeks met de derde en vierde lijn der hoofdreeks. RITZ [2]) besluit uit de aanwezigheid van deze lijnen, dat de formule van BALMER met twee geheele ordegetallen geschreven moet worden; aldus $n = 109675 \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2}\right)$

$n = 2$ en $m = 3, 4$ enz. en $n = 3$, $m = 4, 5$ enz.

Tegen deze schrijfwijze is niets in te brengen [3]); voor een verklaring van het spectraalverschijnsel echter is het wenschelijk de aandacht te vestigen op de aanwezigheid van verschiltrillingen.

Merkwaardig is in dit verband ook, dat de lijn 1216,0 een van de *sterkste* lijnen door LYMAN [4]) in het uiterste ultra-violet gemeten, de eerste term van de reeks $n = 109675 - \frac{109675}{(m+1)^2}$ is.

Voor $m = 1$ vindt men $\lambda_b = 1215,6$.

In de laatste jaren is F. PASCHEN onze kennis van de lijnenspectra blijven verrijken met een aantal uitstekende metingen in het infrarood [5]). In de verhandelingen van PASCHEN wordt de aandacht op tal van combinaties in de spectra van Thallium, Aluminium, Zink,

---

1) Zie KAYSER und RUNGE, Handbuch der Spectroscopie, Bd. II, p. 572.

2) W. RITZ; Phys. Zeitschr. 16, 1908, p. 524.

3) Slechts dit, dat alleen de termen $m = 4$ en $m = 5$ zijn waargenomen.

4) TH. LYMAN, Astrophys. Journ. 23, 1906, p. 181. RITZ vestigt de aandacht op deze lijn in zijne verhandeling over Magnetische Atomfelder und Serienspektren Ann. d. Phys. 25, 1908, p. 667.

5) F. PASCHEN, Ann. d. Phys. 27, 1908, p. 537; 29, 1909, p. 625; 30, 1909, p. 746; 33, 1910; 35, 1911, p. 860; 36, 1911. p. 191.

Cadmium, Magnesium, Calcium en Kwik gevestigd. Ook blijkt hier het combinatieprincipe te wijzen op som- en verschiltrillingen van de sterkste (eerste) lijnen der reeds bekende reeksen, zoodat van de nieuwe lijnen *zonder gebruik van een spectraalformule* rekenschap kan gegeven worden. In de recente verhandeling van den Heer PASCHEN over de Seriensystemen in de spectra van Zink, Cadmium en Kwikzilver zijn het in 't bijzonder de *zeer intense* lijnen Zn 2138,6 Cd 2288,1 en Hg 1849, die in combinaties optreden; zij moeten als eerste lijn van een hoofdreeks beschouwd worden, die in het ultraviolet verloopt. Deze hoofdreeks wordt door 1,5 $S-mP$ aangeduid [1]), terwijl een tweede nevenreeks door 2 $P-mS$ is aangewezen. De reeks 2,5 $S-mP$ is een verschiltrilling uit de lijnen der hoofdreeks met de *eerste* lijn dier 2e N.R.

$$2{,}5\,S-mP = \{(1{,}5\,S-mP)-(1{,}5\,S-2P)\}-(2P-2{,}5\,S)$$
$$= m^{e} \text{ lijn H.R.} - 1^{ste} \text{ lijn H.R.} - 1^{ste} \text{ lijn II N.R.} =$$
$$= m^{e} \text{ lijn V.R.} - 1^{ste} \text{ lijn II N.R.}$$

Hierbij is door mij 1ste lijn II N.R. genoemd ($m = 2{,}5$), die volgens RITZ als tweede beschouwd wordt.

Natuurkunde. — De Heer H. A. LORENTZ biedt eene mededeeling aan van den Heer J. J. VAN LAAR: „*Over de veranderlijkheid der grootheid b in de toestandsvergelijking van* VAN DER WAALS, *ook in verband met de kritische grootheden.*" II.

(Mede aangeboden door den Heer F. A. H. SCHREINEMAKERS).

Voor b' vinden wij met $x = 1$ volgens formule (11):

$$b' = \frac{{}^1/_2\beta(1-\beta)\varphi(1+\varphi)}{m} = \frac{0{,}02162 \times 1{,}227 \times 2{,}227}{1{,}107} = \frac{0{,}05908}{1{,}107} = \underline{0{,}0534}.$$

Deze waarde is — zooals te verwachten was (zie ook I, p. 383) — iets lager dan die welke vroeger berekend werd met de toestandsvergelijking *zonder* den factor $1 + x\beta$ bij RT. Terwijl vroeger ongeveer $\frac{1}{13}$ werd gevonden, vindt men thans ongeveer $\frac{1}{19}$.

Voor $-vb''$ berekent men met $x = 1$ volgens (12):

$$-vb'' = \frac{v}{v-b}\,\frac{\varphi}{m^2}\,\frac{1}{2}\,\beta(1-\beta)\left[(1+2\varphi) + \frac{1}{2}(\beta^2+2\beta-1)(1+\varphi)^2\right]$$
$$= \frac{2{,}114}{1{,}114}\,\frac{1{,}227}{1{,}357} \times 0{,}02162\left[3{,}454 + 0{,}9104 \times (2{,}227)^2\right]$$
$$= 1{,}898 \times 0{,}9038 \times 0{,}02162 \times 7{,}969$$
$$= 1{,}715 \times 0{,}1723 = \underline{0{,}295}.$$

[1]) F. PASCHEN, Ann. d. Phys. 35, 1911, p. 863.

Ook deze waarde is lager dan de vroeger met andere onderstellingen berekende; thans 0,30, vroeger 0,40. Maar voor de *verhouding* $\frac{-vb''}{b'}$ wordt ongeveer hetzelfde gevonden: vroeger $\frac{0,396}{0,076}=5,2$; thans $\frac{0,295}{0,0534}=5,5$, alzoo slechts weinig hooger.

Eindelijk vinden wij voor $b_k : b_g$ volgens (13):

$$\frac{b_k}{b_g}=1-0,0453\times 0,700=1-0,0317=1-\frac{1}{31,5}.$$

Want daar wij voor $\frac{\Delta b}{v_k-b_k}$ de waarde 0,628 vonden, zoo is

$\frac{\Delta b : b_k}{\frac{v_k}{b_k}-1}=0,628$, en derhalve $\frac{\Delta b}{b_k}=\frac{\Delta b}{b_g}=0,628\times 1,114=0,700.$

Merkwaardigerwijze vinden wij dus voor $\frac{b_k}{b_g}$ hetzelfde bedrag als VAN DER WAALS daarvoor aangaf, nl. $\frac{30}{31}=1-\frac{1}{31}$.

Het bovenstaande moge dus reeds voldoende wezen om de overtuiging te vestigen, dat de gewone associatietheorie zonder meer voor b (door β) een functie van v geeft, welke reeds in de onderstelling $x=1$, d. w. z. associatie tot gemiddeld *dubbele* moleculen, de kritische gegevens *volkomen juist* weergeeft. Van de genoemde dubbelmoleculen is nog slechts $0,045={}^1/_{22}$ in dien vorm aanwezig; ${}^{21}/_{22}$ is reeds tot enkelvoudige moleculen ontleed. *Toch daalt daardoor* $v_k : b_k$ van 3 tot op 2,1, *daalt* μ van 0,375 tot 0,265, *stijgt* f van 4 op 7, terwijl $\frac{b_k}{b_g}=\frac{30}{31}$, $\frac{-vb''}{b'}=5$, en de factoren f_1 en f_2 van $\frac{8}{27}\frac{a}{b}$ en $\frac{1}{27}\frac{a}{b^2}$ in de uitdrukkingen voor RT_k en p_k beide zeer dicht bij de eenheid vallen.

5. Wanneer $x=2$ is in plaats van $x=1$, d. w. z. $\nu=3$ (associatie tot *drie*voudige molekulen), dan vinden wij uit

$$\frac{m}{n}=\frac{8}{7} \text{ en } n=0,947\frac{1+x}{1+x\beta},$$

berekend uit $f=7$ en $\mu=0,265$ (zie I, p. 384), in verband met de uitdrukkingen (5) (l.c.) voor m en n:

$$\beta=0,9584 \quad ; \quad \varphi=0,9158.$$

Immers dan wordt $n = 0{,}947 \times \frac{3}{2{,}917} = 0{,}974$; $m = {}^8/_7 n = 1{,}113$, terwijl uit (5) volgt:

$$\begin{aligned} n &= 1 + \beta(1-\beta)(2+\varphi) + \frac{1}{18}\beta(1-\beta)(1+2\beta-6\beta^2)(2+\varphi)^3 \quad . \\ &= 1 + 0{,}03984 \times 2{,}916 - 0{,}002213 \times 2{,}595 \times 24{,}79 \\ &= 1 + 0{,}1162 - 0{,}1424 = 0{,}974, \end{aligned}$$

en voor m wordt gevonden:

$$\begin{aligned} m &= 1 + \frac{1}{3}\beta(1-\beta)(2+\varphi)^2 \\ &= 1 + 0{,}01328 \times 8{,}502 = 1 + 0{,}1129 = 1{,}113. \end{aligned}$$

Het is opmerkelijk dat — om f van 4 op 7 en μ van 0,375 op 0,265 te brengen — β weer in de buurt van 0,955 komt te vallen, evenals bij $x = 1$; wij vinden thans een waarde welke slechts 0,3 °/₀ hooger is. Maar voor φ wordt voor $x = 2$ een veel lagere waarde gevonden dan voor $x = 1$, toen we $\varphi = 1{,}23$ berekenden. Uit $\varphi = (1+2\beta)\frac{\Delta b}{v-b}$ berekent men $\frac{\Delta b}{v-b} = \frac{0{,}9158}{2{,}917} = \underline{0{,}314}$.

Derhalve juist de halve waarde van die bij $x=1$. En daar wij in I, p. 385 zagen, dat $\frac{\Delta b}{v_k - b_k}$ waarschijnlijk $= 0{,}43$ moet zijn (want dan wordt het grensvolume b_0 bij $v = b$ ongeveer de helft van b_g bij $v = \infty$, d. w. z. een vierde van het kritisch volume), zoo zou $x = 2^1/_2$ misschien het beste voldoen. Immers dan ware $\Delta b : (v_k - b_k)$ ongeveer $= {}^1/_2(0{,}31 + 0{,}63) = 0{,}47$ geworden. Evenwel is deze conclusie, naar wij l.c., p. 385 reeds opmerkten, niet noodzakelijk; aangezien in de nabijheid van het kritische punt $\Delta b : (v-b)$ zeer goed $= 0{,}63$ kan wezen, terwijl bij lagere temperaturen, waarbij in de vloeistofphase x gaandeweg grooter zal worden, Δb zal kunnen afnemen.

Voor $\frac{v_k}{b_k} = \frac{3m^2}{3m^2 - 2n}$ wordt thans gevonden:

$$\frac{3 \times (1{,}113)^2}{id. - 2 \times 0{,}974} = \frac{3{,}716}{1{,}768} = \underline{2{,}102},$$

slechts weinig minder dan bij $x = 1$.

Voor f_1 en f_2 worden eveneens weinig afwijkende waarden gevonden. Wij vinden nl.:

$$f_1 = \frac{3}{2{,}917} \times \frac{49}{64} \times \frac{1{,}768}{(1{,}113)^3} = 1{,}029 \times \frac{49}{64} \times \frac{1{,}768}{1{,}378} = \underline{1{,}010},$$

terwijl

$$f_2 = \frac{(1{,}768)^2 \times 0{,}5565}{1{,}239 \times 1{,}378} = \frac{1{,}739}{1{,}707} = \underline{1{,}019}$$

wordt. (voor $x = 1$ vonden wij resp. 1,004 en 1,007).

De formule voor b' geeft thans:

$$b' = \frac{{}^1\!/_3\, \beta(1-\beta)\, \varphi\, (2+\varphi)}{m} = \frac{0{,}01328 \times 0{,}9158 \times 2{,}9158}{1{,}113} = \frac{0{,}03547}{1{,}113} =$$

$$= \underline{0{,}0319} = \frac{1}{31}.$$

Deze waarde is weer belangrijk lager dan die bij $x = 1$, nl. $0{,}0534 = \frac{1}{19}$, welke reeds lager was dan de vroeger met andere onderstellingen (geen factor $1 + x\beta$ bij RT) gevonden waarde, nl. $\frac{1}{13}$. Eveneens wordt $-vb''$ lager gevonden. Immers

$$-vb'' = \frac{v}{v-b} \frac{\varphi}{m^3} \cdot \frac{1}{3} \beta (1-\beta) \left[(2+2\varphi) + \frac{1}{3} (2\beta^2 + 2\beta - 1)(2+\varphi)^2 \right]$$

geeft:

$$-vb'' = \frac{2{,}102}{1{,}102} \times \frac{0{,}9158}{1{,}378} \times 0{,}01328 \left[3{,}832 + 0{,}9180 \times (2{,}916)^2 \right]$$

$$= 1{,}908 \times 0{,}6644 \times 0{,}01328 \times 11{,}64 = \underline{0{,}196},$$

terwijl bij $x = 1$ werd gevonden 0,295. Maar voor de verhouding $-vb'' : b'$ vindt men thans $\frac{0{,}196}{0{,}0319} = 6{,}1$, d. w. z. een slechts weinig hoogere waarde dan bij $x = 1$, toen wij daarvoor 5,5 vonden.

Eindelijk wordt

$$\frac{b_k}{b_g} = 1 - (1-\beta)_k \frac{\Delta b}{b_g} = 1 - 0{,}0416 \times 0{,}314 \times 1{,}102,$$

daar $\frac{\Delta b}{v_k - b_k} = 0{,}314$ was, en $\frac{v_k - b_k}{b_g} = \frac{v_k - b_k}{b_k} = 1{,}102$ is. Derhalve wordt $\frac{b_k}{b_g} = 1 - 0{,}0144 = \underline{1 - \frac{1}{69{,}4}}$, zoodat bij $x = 2$ het volume der moleculen bij de kritische temperatuur nòg dichter bij het grensvolume b_g is. Toch heeft dit (door de groote waarde van b'') zóó groote gevolgen, dat de verschillende kritische grootheden ook nu volkomen met de experimenteele overeenstemmen, d. w. z. $v_k : b_k$ van <u>3 tot 2,1</u> wordt, f van <u>4 tot 7</u> en μ van <u>0,375 tot 0,265</u>.

Thans zullen wij de *rechte diameter* uitvoerig beschouwen, en daarna nog iets in het midden brengen over de z.g. „*anomale*" stoffen.

6. De rechte diameter. Ten einde bij de afleiding der coëxisteerende vloeistof- en dampphasen te kunnen beschikken over *vergelijkingsmateriaal*, en ook terwille eener *methodische* behandeling van het bij niet-konstante b zeer moeilijke probleem, wil ik beginnen met het afleiden der op het vraagstuk betrekking hebbende vergelijkingen voor het geval dat b *konstant* is. Alsdan geldt de VAN DER WAALS'sche toestandsvergelijking in haren oorspronkelijken vorm, nl.

$$p=\frac{RT}{v-b}-\frac{a}{v^2}=\frac{RT}{v'-b}-\frac{a}{v'^2},$$

waarin v op de vloeistofphase, v' op de dampphase betrekking heeft.

Voor de coëxistentie heeft men dan verder:

$$p=\frac{1}{v'-v}\int_v^{v'} pdv=\frac{RT}{v'-v}\log\frac{v'-b}{v-b}-\frac{a}{vv'}\ .\ \ .$$

Na substitutie van $p=\varepsilon p_k$, $T=mT_k$, $v=nv_k$, waarbij

$$p_k=\frac{1}{27}\frac{a}{b^2}\ ;\quad RT_k=\frac{8}{27}\frac{a}{b}\ ;\quad v_k=3b$$

is, verkrijgt men de bekende „gereduceerde" betrekkingen

$$\varepsilon=\frac{8m}{3n-1}-\frac{3}{n^2}=\frac{8m}{3n'-1}-\frac{3}{n'^2}=\frac{8m}{3\,(n'-n)}\log\frac{3n'-1}{3n-1}-\frac{3}{nn'},$$

of ook, na invoering der *dichtheden* d en d' $\left(d=\frac{1}{n}\text{ en }d'=\frac{1}{n'}\right)$:

$$\varepsilon=8m\frac{d}{3-d}-3d^2=8m\frac{d'}{3-d'}-3d'^2=8m\frac{dd'}{3(d-d')}\log\left(\frac{d}{d'}\frac{3-d'}{3-d}\right)-3dd'\ .\quad (a)$$

Gelijkstelling der eerste twee vergelijkingen (a) voor ε geeft alsnu:

$$\frac{d}{3-d}-\frac{d'}{3-d'}=\frac{3}{8}\frac{d^2-d'^2}{m}\ .\ .\ .\ .\ .\ .\ .\ (1)$$

Voor deze vergelijking kan men ook schrijven:

$$\frac{3\,(d-d')}{(3-d)\,(3-d')}=\frac{3}{8}\frac{d^2-d'^2}{m},$$

of

$$(3-d)\,(3-d')\,(d+d')=8m\ .\ .\ .\ .\ .\ .\ .\ (1^a)$$

Stelt men de eerste en derde, en ook de tweede en derde der oorspronkelijke vergelijkingen (a) voor ε aan elkaar gelijk, dan volgt:

$$\left.\begin{aligned}8m\left(\frac{dd'}{3(d-d')}\log-\frac{d}{3-d}\right)&=3dd'-3d^2\\ 8m\left(\frac{dd'}{3(d-d')}\log-\frac{d'}{3-d'}\right)&=3dd'-3d'^2\end{aligned}\right\},$$

d. w. z., na deeling der eerste vergelijking door d, en der tweede

door d':

$$\left.\begin{aligned}\frac{8}{3}m\left(\frac{d'}{3(d-d')}\log-\frac{1}{3-d}\right)&=d'-d\\ \frac{8}{3}m\left(\frac{d}{3(d-d')}\log.-\frac{1}{3-d'}\right)&=d-d'\end{aligned}\right\},$$

en door optelling:

$$\frac{d+d'}{3(d-d')}\log=\frac{1}{3-d'}+\frac{1}{3-d'}=\frac{6-(d+d')}{(3-d)(3-d')}.$$

Met inachtneming der betrekking (1^a) wordt dit:

$$\log\left(\frac{d}{d'}\frac{3-d'}{3-d}\right)=\frac{3}{8}\frac{d-d'}{m}(6-(d+d')) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

Zooals wij in het volgende zullen zien, vinden wij bij *niet-konstante* b de beide vergelijkingen (1) en (2) in nagenoeg denzelfden vorm terug; alleen zijn dan enkele getallenwaarden een weinig anders.

Deeling van (1) en (2) doet m verdwijnen, en geeft de volgende betrekking tusschen de beide *coëxisteerende* dichtheden:

$$\frac{\log\frac{d}{3-d}-\log\frac{d'}{3-d'}}{\frac{d}{3-d}-\frac{d'}{3-d'}}=\frac{6}{d+d'}-1, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

waardoor wij in staat zijn door benadering bij elke willekeurig aangenomen waarde van d de bijbehoorende waarde van de dampdichtheid d' te berekenen. Stelt men nl. $\frac{d}{3-d}=A$ en $\frac{d'}{3-d'}=A'$, dan is de berekening uit de volmaakt symmetrische vergelijking

$$\frac{\log A-\log A'}{A-A'}=\frac{6}{d+d'}-1 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3^a)$$

al heel eenvoudig, en het is zelfs niet noodig voor de oplossing van dit probleem goniometrische of andere hulponbekenden in te voeren, zooals PLANCK e. a. dit hebben gedaan.

Wanneer de dichtheid der dampphase d' tegenover die der vloeistofphase d kan verwaarloosd worden, hetgeen het geval is bij waarden van $m < 0,4$, dan volgt uit (1^a) onmiddellijk:

$$(d'=0)\ m=\frac{3}{8}d(3-d),\text{[1]} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

[1]) Hieruit volgt omgekeerd $d=\frac{3}{2}\left(1+\sqrt{1-\frac{32}{27}m}\right)$, hetgeen voor zeer geringe waarden van m overgaat in $d=3-\frac{8}{9}m$.

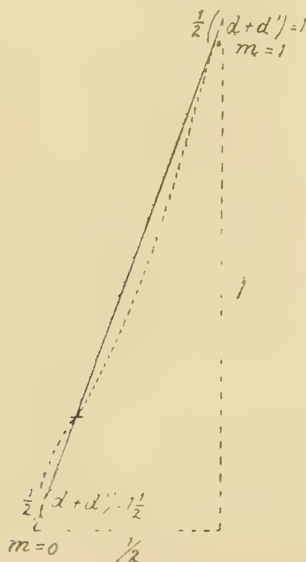
terwijl uit (3) voor d' volgt:

$$log\left(\frac{d}{d'}\frac{3}{3-d}\right)=\left(\frac{6}{d}-1\right)\frac{d}{3-d},$$

d. w. z.

$$(d'=0)\ log\frac{d}{d'}=\frac{6-d}{3-d}-log\frac{3}{3-d}=1+\frac{3}{3-d}-log\frac{3}{3-d}\quad . \qquad (5)$$

m	d	d'	$\frac{1}{2}(d+d')$	$1+\frac{1-m}{2}$	Δ
1	1	1	1	1	—
0.9970	1.1	0.9030	1.0015	1.0015	—
0.9900	1.2	0.8100	1.0050	1.0050	—
0.9786	1.3	0.7180	1.0090	1.0107	— 0.0017
0.9622	1.4	0.6300	1.0150	1.0189	— 0.0039
0.9416	1.5	0.5480	1.0240	1.0292	— 0.0052
0.7700	2	0.2003	1.1001^{5}	1.1150	-0.0148^{5}
0.4692	2.5	0.0147	1.2573^{5}	1.2654	-0.0080^{5}
0.3901	2.6	0.0041	1.3020^{5}	1.3049^{5}	— 0.0029
0.3038	2.7	0.0004^{5}	1.3502^{5}	1.3481	$+0.0021^{5}$
0.2100	2.8	0	1.40	1.3950	+ 0.0050
0.1088	2.9	0	1.45	1.4456	+ 0.0044
0	3	0	1.50	1.50	—



30

Door middel van (1^a) en (3^a) — de laatste vergelijking voor de berekening van *m*, nadat uit de eerste d' is berekend — of door (4) en (5), wanneer $m < 0{,}4$, berekent men nu gemakkelijk de voorgaande tabel.

In de kolom, waarboven $1 + \frac{1-m}{2}$ staat aangegeven, berekenden wij de waarde van de abscissen der *rechte lijn*, die het kritische punt met het punt $\frac{1}{2}(d + d') = 1{,}5$ verbindt. De afwijkingen zijn zóó gering (de grootste afwijking bij $m = 0{,}77$ ongeveer bedraagt slechts $1\frac{1}{3}$ %), dat in een op de gewone schaal vervaardigde grafische voorstelling de afwijkingen der kromme $\frac{1}{2}(d + d') = f(m)$ van de genoemde rechte lijn nauwelijks zijn aan te brengen. De bovenstaande voorstelling onder de tabel is dan ook sterk overdreven.

Zooals wij dadelijk zullen zien, is de richtingscoëfficient der kromme lijn in het kritische punt $= 0{,}4$, terwijl die bij $m = 0$, $\frac{1}{2}(d+d) = 1{,}5$ de waarde $\frac{4}{9}$ of 0,44 verkrijgt. En daar de richtingscoëfficient der rechte lijn $= 0{,}5$ is, zoo zal de *werkelijke* „rechte" middellijn bij het kritisch punt iets naar de zijde van den *damp* verschoven zijn, en bij $m = 0$ iets naar de zijde der vloeistof. Bij $m = 0{,}35$ ongeveer passeert zij de rechte lijn. In dit laatste punt is, zooals uit bovenstaande tabel gemakkelijk valt af te leiden, de richtingscoëfficient der kromme $= 0{,}56$. Dicht bij $m = 0$ leidt men uit de tabel af 0,46, wat precies bij $m = 0$ in 0,444 zal overgaan. Immers uit (4) volgt (zie de noot), dat bij $m = 0$ $\frac{1^1/_2 - {}^1/_2\,(d+d')}{m} = \frac{1^1/_2 - {}^1/_2 d}{m}$ tot $^4/_9$ nadert. Wil men uit de tabel ook de richting dicht bij het kritisch punt afleiden, zoo kan men van de eerste waarden geen gebruik maken, aangezien de berekening van d' uit d door middel van (3) alsdan geen genoegzame nauwkeurigheid biedt. Maar uit de waarden bij $d = 1{,}3$ en 1,5 berekent men bij $d = 1{,}4$ de waarde 0,405, wat reeds zeer dicht bij de grenswaaade 0,4 komt. Eindelijk wijzen wij er nog op, dat bij $d = 2$ de richtingscoëfficient der kromme 0,49 bedraagt, zoodat deze aldaar (op de plaats der maximum afwijking van de rechte lijn) nagenoeg evenwijdig loopt met de rechte lijn.

Uit het bovenstaande volgt dus, dat het feit van het nagenoeg *recht* zijn der kromme $^1/_2\,(d+d')=f(m)$ niet moet gezocht worden in een zeer specialen vorm van de toestandsvergelijking, zooals o.a. GUYE doet, die in een zijner laatste mededeelingen de vraag stelt: „*welke toestandsvergelijking nu eigenlijk wel behoort bij het feit der „rechte middellijn*" — maar dat dit feit reeds volgt uit de eenvoudige VAN DER WAALS'sche toestandsvergelijking met b constant, als *bijzondere* omstandigheid dat de richtingscoëfficienten der *kromme* $^1/_2\,(d+d')=f(m)$ bij haar aanvangs- en eindpunt *niet veel afwijken* van de richtingscoëfficient der verbindende *rechte* lijn, zoodat de kromme lijn zich als het ware dicht om de rechte lijn heenslingert, en er zich nergens belangrijk van verwijdert.

Dit alleen is de reden van het nagenoeg „recht" zijn der genoemde kromme, en men behoeft waarlijk niet te zoeken naar een zeer speciale toestandsvergelijking, welke dit feit zou rechtvaardigen. En daarom namen wij dan ook de moeite, dit in het bovenstaande ten opzichte der *ideale* VAN DER WAALS'sche vergelijking nog eens aan te toonen. Want reeds dáár heeft men de z.g. „*rechte*" middellijn. En dit feit blijft bestaan *ook* bij de door ons gewijzigde toestandsvergelijking, wanneer de moleculen der stof zich door associatie tot grootere molecuulcomplexen hebben vereenigd. Alleen zal dan de richtingscoëfficient niet 0,4 à 0,5 zijn, maar ongeveer *dubbel* zoo groot, nl. 0,9 à 1, zooals wij in eene volgende mededeeling zullen aantoonen.

Vlak bij het kritische punt zullen d en d' (zie ook bovenstaande tabel) bij de *ideale* toestandsvergelijking worden voorgesteld door

$$d=1+2\sqrt{1-m} \quad ; \quad d'=1-2\sqrt{1-m}\,,$$

terwijl in werkelijkheid een veel sterker uiteengaan der beide phasen wordt gevonden, wanneer m iets kleiner dan 1 wordt; de coëfficient 2 behoort dan te worden vervangen door ongeveer 3,6, zooals volgt uit de waarden van d en d' bij de standaard-normale stof *Fluorbenzol*, en ook uit die van SO_2, welke laatste waarden zeer onlangs met groote nauwkeurigheid door CARDOSO zijn bepaald, en wel in de onmiddellijke nabijheid van het kritisch punt.

Wat C_6H_5F betreft, zoo heeft men de volgende tabel (p. 454, zie ook KUENEN, die Zustandsgleichung, p. 99).

De afwijkingen van de rechte lijn tusschen $^1/_2\,(d+d')=1$ en 1,274 zijn in de werkelijkheid dus zelfs *grooter* dan bij de ideale toestandsvergelijking van VAN DER WAALS; verder slingert zich thans de kromme *juist omgekeerd* om de rechte heen als in het ideale geval: dicht bij het kritische punt wijkt de kromme naar de *vloeistof*-zijde af; verderop naar de dampzijde. De rechte lijn heeft tot rich-

FLUORBENZOL (YOUNG).

m	d	d'	$\frac{1}{2}(d+d')$	rechte lijn	Δ
1	1	1	1	1	—
0.95	1.754	0.355	1.055	1.046	+0.009
0 90	1 972	0.240	1.106	1.091	+0.015
0.85	2.160	0.123	1.142	1.137	+0.005
0.80	2.299	0.076	1.188	1.183	+0.005
0.75	2.410	0.042	1.226	1.228	—0.002
0.70	2.525	0.023	1.274	1.274	—

tingscoëfficient 0,9; de kromme bij het kritische punt 1,1. De z.g. „rechte" middellijn vertoont zelfs een *merkbare* kromming vlak bij het kritisch punt, waar zij haar convexe zijde naar den dampkant heeft toegewend. Dit laatste feit nu is door CARDOSO in nog sterker mate geconstateerd bij SO_2, zooals onmiddellijk uit de grafische voorstelling volgt [1]. Daaruit heb ik het volgende tabelletje getrokken.

SO_2. (GUYE).

m	d	d'	$\frac{1}{2}(d+d')$	rechte lijn.	Δ
1	1	1	1	1	—
0.995	1.27	0.760	1.015	1.008	+0.017
0.984	1.50	0.565	1.032	1.025	+0.007
0.972	1.62	0.468	1.044	1.044	—

Tusschen de beide laatste waarden van m is de meetkundige plaats geheel recht, en berekent men den richtingscoëfficient 1,0.

Neemt men bij Fluorbenzol de gemiddelde waarde van $d - 1$ en $1 - d'$ bij $m = 0{,}95$, dan vindt men daarvoor $3{,}2\sqrt{1-m}$; bij SO_2 vindt men bij $m = 0{,}995$ den coëfficient 3,6 en bij $m = 0{,}984$ den coëfficient 3,7. Maar deze is bij $m = 0{,}972$ reeds gedaald tot 3,45, zoodat we mogen aannemen, ook in het geval van C_6H_5F, dat de waarde van den eersten coëfficient in de reeksontwikkeling

[1] Het stuk der verzadigingskromme door CARDOSO bepaald, bedekt in de grafische voorstelling volkomen het in de nabijheid van T_k liggende deel van de verzadigingskromme van Fluorbenzol. SO_2 kan dus als volkomen normaal worden beschouwd.

$\left.\begin{matrix} d \\ d' \end{matrix}\right\} = 1 \pm a\sqrt{1-m} + b\,(1-m) + c\,(1-m)^{3/2} +$ enz. dicht bij het kritische punt, ongeveer **3,6** bedraagt.

Wij zullen nl. in het volgende zien dat *theoretisch*, zoowel bij de ideale VAN DER WAALS'sche toestandsvergelijking als bij de door *associatie* gewijzigde vergelijking, de *eerste* term in de ontwikkeling van $d-1$ of $1-d'$ steeds van de orde $\sqrt{1-m}$ is, en *niet*, (zie o.a. VAN DER WAALS, Verslagen van 10 Mei 1911, p. 1464 en 9 Juni 1910, p. 86—87) van de orde $\sqrt[4]{1-m}$. Maar teneinde den coëfficient van $\sqrt{1-m}$ van 2 (bij de ideale toestandsvergelijking) op ongeveer 3,6 te brengen, zal het noodig wezen associatie aantenemen bij het kritische punt ten bedrage van gemiddeld $\mathfrak{r} = 3$ à 4 moleculen ($x = 2$ à 4). Bij stoffen, waar de coëfficient grooter dan 3,6 wordt gevonden, kan met een geringere gemiddelde complexiteit worden volstaan; waarbij dient opgemerkt te worden, dat deze complexe moleculen bij het kritisch punt steeds tot een bedrag van ongeveer 0,95 zijn ontleed, zoodat van alle moleculen nog ongeveer $^1/_{20}$ deel complex is. Maar déze complexen zijn dan gemiddeld (bij T_k) van 3 à 4-voudigen aard. Voor wij evenwel overgaan tot de bepaling der coëfficienten a en b in bovenstaande reeksontwikkelingen bij *werkelijke* stoffen, willen wij de bewerking — ten einde later te kunnen vergelijken — eerst uitvoeren voor *ideale* stoffen, welke de eenvoudige ongewijzigde VAN DER WAALS'sche toestandsvergelijking zouden volgen.

7. Drie wegen kunnen wij inslaan ter bepaling der gevraagde reeksontwikkeling in de nabijheid van het kritische punt. In de eerste plaats de z. g. *asymetrische* methode, door gebruik te maken van de vergelijkingen (1^a) en (2), waarvan alleen de tweede de logarithmische functie bevat. Stelt men nu

$$\left.\begin{aligned} d &= 1 + 2a\tau + 2b\tau^2 + 2c\tau^3 + 2d\tau^4 + 2e\tau^5 + \ldots \\ d' &= 1 - 2a\tau + 2b\tau^2 - 2c\tau^3 + 2d\tau^4 - 2e\tau^5 + \ldots \end{aligned}\right\}, \quad . \quad . \quad (6)$$

waarin $\tau = \sqrt{1-m}$, dan heeft men deze uitdrukkingen slechts in de genoemde vergelijkingen te substitueeren, om onmiddellijk de coëfficienten a, b, etc. te bepalen. Dat *hier* $d-1$ en $1-d'$ van de orde $\sqrt{1-m}$ zijn, is uit (1^a) onmiddellijk duidelijk. En dat de coëfficienten der ontwikkelingen van d en d' geheel hetzelfde zullen zijn, op het teeken na van de coëfficienten der *oneven* machten van τ, is eveneens duidelijk uit het volmaakt *continue* verloop der verzadigingskromme $d = f(m)$ door het kritische punt heen. De waarden van τ worden nl. vanaf het kritische punt, zoowel bij d als bij d', in dezelfde richting gemeten, d. w. z. in beide gevallen van $m = 1$ naar kleinere

waarden van m; terwijl de waarden van d en d' in tegengestelde richting worden gemeten: die van d van lagere naar hoogere waarden, die van d' juist omgekeerd. Daardoor zullen blijkbaar de *oneven* differentiaalquotienten $\left(\frac{dd}{d\tau}\right)_k$, $\left(\frac{d^3d}{d\tau^3}\right)_k$, etc. in de MAC-LAURIN'sche reeksontwikkeling, derhalve ook de coëfficienten a, c, etc., bij d en d', tegengestelde teekens verkrijgen.

Trouwens begint men met de coëfficienten in d' verschillend aan te nemen van die van d, dan wordt de berekening alleen veel omslachtiger, maar men vindt ten slotte toch $a = a'$, $b = b'$, $c = c'$, etc., waarvan wij ons ten overvloede hebben overtuigd.

Met

$$x = a\tau + c\tau^3 + e\tau^5 + \dots$$
$$y = b\tau^2 + d\tau^4 + \dots$$

wordt alsnu:

$$d = 1 + 2x + 2y \mid 3 - d = 2(1-x-y) \mid d + d' = 2(1+2y)$$
$$d' = 1 - 2x + 2y \mid 3 - d' = 2(1+x-y) \mid d - d' = 4x.$$

En hierdoor gaat (1^a), nl. $(3-d)(3-d')(d+d') = 8m$, over in

$$(1-x-y)(1+x-y)(1+2y) = m,$$

of ook, daar $(1-x-y)(1+x-y) = (1-y)^2 - x^2 = 1-2y-(x^2-y^2)$ is, in

$$(1-4y^2) - (1+2y)(x^2-y^2) = m.$$

Hierin nu de waarden van x en y substitueerend, zoo wordt

$$1-4(b^2\tau^4+2bd\tau^6) - (1+2b\tau^2+2d\tau^4)\Big[(a^2\tau^2+2ac\tau^4+c^2\tau^6+2ae\tau^6) -$$
$$- (b^2\tau^4+2bd\tau^6)\Big] = 1-\tau^2,$$

wanneer wij in de ontwikkeling overal zoodanig afbreken, dat geen hoogere machten dan τ^6 zullen ontstaan. Daar $\tau = \sqrt{1-m}$ is, zoo is $m = 1 - \tau^2$.

Verdere uitwerking geeft:

$$1 - 4b^2\tau^4 - 8bd\tau^6 - (1+2b\tau^2+2d\tau^4)\Big[a^2\tau^2 + (2ac-b^2)\tau^4 +$$
$$+ (c^2+2ae-2bd)\tau^6\Big] = 1-\tau^2,$$

d. w. z.

$$1 - a^2\tau^2 - (2a^2b+3b^2+2ac)\tau^4 - (4abc-2b^3+c^2+2a^2d+6bd+2ae)\tau^6 = 1-\tau^2.$$

Hieruit volgt alzoo:

$$a^2 = 1 \mid 2a^2b+3b^2+2ac = 0 \mid 4abc - 2b^3 + c^2 + 2a^2d + 6bd + 2ae = 0.$$

Wij vinden dus reeds onmiddellijk uit de eene vergelijking (1^a):

$$\underline{a = 1.}$$

De beide andere bovenstaande betrekkingen gaan daardoor over in

$$2b + 3b^2 + 2c = 0 \quad ; \quad 4bc - 2b^3 + c^2 + 2d + 6bd + 2e = 0 \quad . \quad . \quad (\alpha)$$

Ter bepaling der andere coëfficienten moeten wij nu de tweede vergelijking, nl. (2) gebruiken. Deze wordt na substitutie der boven neergeschreven waarden van d, d', etc. (uitgedrukt in x en y):

$$log\left(\frac{1+2x-2y}{1-2x+2y}\,\frac{1+x-y}{1-x-y}\right) = \frac{6x\,(1-y)}{m}.$$

Stelt men nu, ter verkorting der verdere berekening $x + y = p$ en $x - y = q$, dan verkrijgt men voor de logarithme:

$$log\left(\frac{1+2p}{1-2q}\,\frac{1+q}{1-p}\right) =$$

$$\left.\begin{array}{l} = 2p - \frac{1}{2}(4p^2) + \frac{1}{3}(8p^3) - \frac{1}{4}(16p^4) + \frac{1}{5}(32p^5) - \frac{1}{6}(64p^6) + \frac{1}{7}(128p^7) - \ldots \\ + p + \frac{1}{2}p^2 + \frac{1}{3}p^3 + \frac{1}{4}p^4 + \frac{1}{5}p^5 + \frac{1}{6}p^6 + \frac{1}{7}p^7 + \ldots \end{array}\right\}$$,

$$\left.\begin{array}{l} + 2q + \frac{1}{2}(4q^2) + \frac{1}{3}(8q^3) + \frac{1}{4}(16q^4) + \frac{1}{5}(32q^5) + \frac{1}{6}(64q^6) + \frac{1}{7}(128q^7) + \ldots \\ + q - \frac{1}{2}q^2 + \frac{1}{3}q^3 - \frac{1}{4}q^4 + \frac{1}{5}q^5 - \frac{1}{6}q^6 + \frac{1}{7}q^7 - \ldots \end{array}\right\}$$

d. w. z.

$$\left.\begin{array}{l} = 3p - \frac{1}{2}.3p^2 + \frac{1}{3}.9p^3 - \frac{1}{4}.15p^4 + \frac{1}{5}.33p^5 - \frac{1}{6}.63p^6 + \frac{1}{7}.129\,p^7 \\ + 3q + \frac{1}{2}.3q^2 + \frac{1}{3}.9q^3 + \frac{1}{4}.15q^4 + \frac{1}{5}.33q^5 + \frac{1}{6}.63q^6 + \frac{1}{7}.129\,q^7 \end{array}\right\},$$

of

$$= 6\left[\frac{p+q}{2} - \frac{1}{2}\,\frac{p^2-q^2}{2} + \frac{p^3+q^3}{2} - \frac{5}{4}\,\frac{p^4-q^4}{2} + \right.$$
$$\left. + \frac{11}{5}\,\frac{p^5+q^5}{2} - \frac{7}{2}\,\frac{p^6-q^6}{2} + \frac{43}{7}\,\frac{p^7+q^7}{2}\right].$$

Wij hebben mitsdien, na terugsubstitutie van p en q door $x + y$ en $x - y$:

$$x - \frac{1}{2}(2xy) + (x^3 + 3xy^2) - \frac{5}{4}(4x^3y + 4xy^3) +$$
$$+ \frac{11}{5}(x^5 + 10x^3y^2 + \ldots) - \frac{7}{2}(6x^5y + \ldots) + \frac{43}{7}(x^7 + \ldots) = \frac{x(1-y)}{m},$$

waarbij de ontwikkelingen niet verder zijn voortgezet dan noodig is ter bepaling van de termen met τ^7. Na deeling van beide leden door x ontstaat:

$$(1-y)+(x^2+3y^2)-5(x^2y+y^3)+11\left(\frac{1}{5}x^4+2x^2y^2\right)-21x^4y+\frac{43}{7}x^6=\frac{1-y}{m}.$$

Hierin nu voor x en y de uitdrukkingen met τ substitueerend, verkrijgt men, na vermindering van beide leden met $1-y$:

$$[a^2\tau^2+(2ac+3b^2)\tau^4+(c^2+2ae+6bd)\tau^6]-5[a^2\tau^2+2ac\tau^4)(b\tau^2+d\tau^4)+b^3\tau^6]+$$

$$+11\left[\frac{1}{5}(a^4\tau^4+4a^3c\tau^6)+2a^2\tau^2.b^2\tau^4\right]-21a^4\tau^4.b\tau^2+\frac{43}{7}a^6\tau^6=(1-y)(\tau^2+\tau^4+\tau^6),$$

daar $\frac{1}{m}=\frac{1}{1-\tau^2}=1+\tau^2+\tau^4+..$ is, waarbij $(1-y)\times 1$ in het tweede lid is afgetrokken. Wij verkrijgen dus ten slotte:

$$a^2\tau^2+\left(\frac{11}{5}a^4-5a^2b+3b^2+2ac\right)\tau^4+$$

$$+\left(\frac{43}{7}a^6-21a^4b+22a^2b^2-5b^3+\frac{44}{5}a^3c-10abc+c^2-5a^2d+6bd+2ae\right)\tau^6=$$

$$=\tau^2+(1-b)\tau^4+(1-b-d)\tau^6.$$

Hieruit volgt wederom:

$$a^2=1\left|\frac{11}{5}a^4-5a^2b+3b^2+2ac=1-b\right|\frac{43}{7}a^6-21a^4b+22a^2b^2-5b^3+$$

$$+\frac{44}{5}a^3c-10abc+c^2-5a^2d+6bd+2ae=1-b-d.$$

Ook uit de enkele logarithmische vergelijking (2) volgt alzoo

$$\underline{a=1.}$$

terwijl de beide andere daardoor overgaan in

$$\frac{6}{5}-4b+3b^2+2c=0\,; \quad \ldots\ldots\ldots \quad (\beta)$$

$$\frac{36}{7}-20b+22b^2-5b^3+\frac{44}{5}c-10bc+c^2-4d+6bd+2e=0. \quad (\beta)$$

De beide eerste vergelijkingen van (α) en (β) geven nu onmiddellijk:

$$\underline{b=\frac{1}{5}}\,; \quad \underline{c=-\frac{13}{50}}.$$

Substitutie van deze waarden in de beide laatste vergelijkingen van (α) en (β) geeft:

$$\frac{16}{5}d+2e-\frac{391}{2500}=0\,; \quad -\frac{14}{5}d+2e+\frac{4953}{17500}=0,$$

waaruit

$$\underline{d=\frac{64}{875}}\,; \quad \underline{e=-\frac{1359}{35000}}.$$

Zoodoende vinden wij dus de coëfficienten bij paren tegelijk. Het

spreekt vanzelf, dat wanneer het alleen om a en b te doen is, men de ontwikkelingen slechts tot τ^4 behoeft voort te zetten, waardoor het bovenstaande aanmerkelijk wordt bekort. Maar wij wilden voor het verdere verloop der „rechte" middellijn bij b konstant in de nabijheid van T_k nog den coëfficient d bepalen.

Zoodoende wordt nu tenslotte:

$$\left.\begin{aligned} d &= 1 + 2\tau + \frac{2}{5}\tau^2 - \frac{13}{25}\tau^3 + \frac{128}{875}\tau^4 - \frac{1359}{17500}\tau^5 + \ldots \\ d' &= 1 - 2\tau + \frac{2}{5}\tau^2 + \frac{13}{25}\tau^3 + \frac{128}{875}\tau^4 + \frac{1359}{17500}\tau^5 + \ldots \end{aligned}\right\} , \quad . \quad (7)$$

en vindt men:

$$\frac{1}{2}(d+d') = 1 + \frac{2}{5}\tau^2 + \frac{128}{875}\tau^4 + \ldots ,$$

en derhalve:

$$q = \frac{\frac{1}{2}(d+d') - 1}{1-m} = \frac{2}{5}\left[1 - \frac{64}{175}(1-m)\right], \quad . \quad . \quad . \quad (8)$$

waardoor de richting der „rechte" middellijn in het ideale geval volledig is bepaald. De limietwaarde van den richtingscoëfficient bij T_k is derhalve $= 0{,}40$, terwijl deze gaandeweg iets grooter wordt, gelijk wij reeds boven (zie ook de figuur naast de tabel) hebben gezien. Bij $1 - m = 0{,}1$ is $q = 0{,}415$ geworden.

In de volgende Verhandeling zullen wij nu a en b uit de *werkelijke* toestandsvergelijking trachten te bepalen, waarbij wij zullen zien, dat reeds de bepaling van den coëfficient a tot groote moeilijkheden aanleiding geeft. Wat b betreft, deze zal van 0,40 hebben op te komen tot ongeveer 0,90. (Argon 0,90; Isopentaan 0,89; Fluorbenzol 0,91; Zuurstof 0,81).

(Wordt vervolgd).

Clarens, 24 October 1911.

Voor de boekerij wordt aangeboden door den Heer K. MARTIN een exemplaar van „*Vorläufiger Bericht über geologische Forschungen auf Java.*" Erster Teil von K. MARTIN en van „*Palaeozoische, mesozoische und känozoische Sedimente aus dem südwestlichen Neu-Guinea* von K. MARTIN. (Separat-Abdrücke aus: Sammlungen des geologischen Reichsmuseums in Leiden, Ser. I, Band IX).

De vergadering wordt gesloten.

(9 November, 1911).

KONINKLIJKE AKADEMIE VAN WETENSCHAPPEN TE AMSTERDAM.

VERSLAG VAN DE GEWONE VERGADERING DER WIS- EN NATUURKUNDIGE AFDEELING van Zaterdag 25 November 1911.

Voorzitter: de Heer H. A. LORENTZ.
Secretaris: de Heer J. D. VAN DER WAALS.

INHOUD.

Het Proces-Verbaal der vorige vergadering wordt gelezen en goedgekeurd.

Ingekomen zijn:

1°. Bericht van den Heer S. HOOGEWERFF, dat hij verhinderd is de vergadering bij te wonen.

2°. Missive van Zijne Exc. den Minister van Binnenlandsche Zaken dd. 6 November 1911, ten geleide van een afschrift van het Kon. Besluit van 25 October 1911 No. 38, waarbij de Heer J. L. H. LUYMES, Luitenant ter Zee 1e klasse, ter vervanging van den Heer W. D. H. BARON VAN ASBECK, benoemd is tot plaatsvervangend gedelegeerde der Nederlandsche Regeering bij de „Commission polaire internationale".

Voor kennisgeving aangenomen.

3°. Een gedrukte dankzegging van den Rektor der Koninklijke Universiteit te Breslau voor de door de Akademie betoonde belangstelling bij de feestelijke herdenking van het 100-jarig bestaan dier Universiteit.

Voor kennisgeving aangenomen.

Wiskunde. — De Heer HK. DE VRIES biedt eene mededeeling aan: *„Over de bij een willekeurig oppervlak behoorende conoïden."* (1e gedeelte).

§ 1. Onder de in de Beschrijvende Meetkunde gebruikelijke voorbeelden van niet ontwikkelbare regelvlakken ontmoet men de zoogenaamde *rechte bolconoïden*, gevormd door alle rechten die eene gegeven richtlijn snijden, evenwijdig loopen aan een vlak dat loodrecht staat op die richtlijn, en een gegeven bol aanraken; het is een oppervlak van den 4en graad, dat zoowel de gegeven richtlijn als de oneindig verre rechte van het richtvlak tot dubbelrechten, en de snijpunten van deze twee rechten met den bol tot cuspidaalpunten heeft; de door deze punten gaande beschrijvenden vallen nl. samen in zoogenaamde torsaallijnen, die zich van de andere beschrijvenden onderscheiden doordien de raakvlakken in al hunne punten samenvallen.

Vervangt men den bol door een willekeurig oppervlak van den n^{en}-graad, dan ontstaat de bij dit willekeurige oppervlak behoorende rechte conoïde, een oppervlak dat, uit een mathematisch oogpunt beschouwd, niet verschilt van het regelvlak gevormd door alle rechten die twee willekeurige, elkaar kruisende, richtlijnen r_1, r_2 snijden, en een oppervlak Φ^n van den n^{en}-graad aanraken; over dit oppervlak volgen hieronder eenige opmerkingen.

§ 2. Wij onderstellen het oppervlak Φ^n puntalgemeen. Een vlak door een punt A_1 van r_1 en door r_2 gebracht, snijdt uit Φ^n eene

vlakke kromme k^n van den n^{en}-graad en de $n(n-1)^e$ klasse, waaruit volgt dat *de beide richtlijnen* r_1, r_2 $n(n-1)$*-voudige rechten van het te onderzoeken regelvlak* Ω *zijn.*

Een vlak door r_1 bevat de $n(n-1)$-voudige rechte r_1, alsmede de $n(n-1)$ enkelvoudige beschrijvenden door het snijpunt van dat vlak met r_2: Ω *is dus een oppervlak van den graad* $2n(n-1)$.

Laat S_1 een snijpunt zijn van r_1 en Φ. Het vlak S_1r_2 snijdt nu uit Φ eene k^n die het punt S_1 zelf bevat, waaruit volgt dat twee van de $n(n-1)$ beschrijvenden van Ω door S_1 met de raaklijn in S_1 aan k^n samenvallen; *door elk van de n punten* S_1 *gaat dus eene torsaallijn van* Ω, *en het bijbehoorende raakvlak, dat wij gemakshalve „torsaalvlak" zullen noemen, is blijkbaar het vlak* S_1r_2. Hetzelfde geldt natuurlijk voor r_2.

Er liggen echter nog andere cuspidaalpunten op r_1. Denken wij nl. een raakvlak door r_2 aan Φ gebracht, dan zal dit Φ snijden volgens eene k^n met een dubbelpunt in het raakpunt; de verbindingslijn van dit raakpunt met het snijpunt C_1 van het bedoelde raakvlak en r_1 geldt voor twee samenvallende beschrijvenden van Ω door C_1, en is dus eveneens eene torsaallijn; *ook de punten* C_1 *zijn dus cuspidaalpunten van* Ω. Hun aantal is gelijk aan de klasse van Φ, dus $n(n-1)^2$, en de bijbehoorende torsaalvlakken zijn de vlakken C_1r_2. Hetzelfde geldt natuurlijk ook van r_2.

Andere cuspidaalpunten op r_1 of r_2 zijn niet mogelijk. Immers, zullen voor een punt A_1 van r_1 twee raaklijnen aan de in het vlak A_1r_2 gelegen kromme k^n samenvallen, dan is dit slechts mogelijk òf op eene van de beide zooeven beschreven manieren, òf doordien eene buigraaklijn of eene dubbele raaklijn van k^n door A_1 gaat. Deze laatste gevallen doen zich inderdaad in het algemeen voor (vgl. § § 4, 6), voeren echter blijkbaar niet tot torsaallijnen, maar tot keerribben en dubbele beschrijvenden. *Het volledig aantal cuspidaalpunten op* r_1 *(of* r_2*) bedraagt dus* $n + n(n-1)^2 = n(n^2 - 2n + 2)$.

§ 3. Daar iedere beschrijvende van Ω eene raaklijn is van Φ, zullen Ω en Φ elkaar volgens een zekere kromme aanraken, terwijl beide oppervlakken in het algemeen bovendien nog eene werkelijke doorsnijdingskromme zullen bezitten; immers van de n snijpunten van eene beschrijvende van Ω met Φ behooren slechts twee (samenvallende) tot de contactkromme, de $n-2$ overige tot de doorsnijdingskromme.

Den graad der contactkromme vinden wij op de volgende wijze. Een vlak door r_2 en een punt A_1 van r_1 snijdt Φ volgens eene kromme k^n, en de raakpunten van de raaklijnen uit A_1 aan deze

kromme getrokken, zijn de snijpunten van k^n met de eerste poolkromme p_1^{n-1} van A_1 ten opzichte van k^n. De meetkundige plaats van al deze krommen p_1^{n-1} is een oppervlak, dat wij gemakshalve het „eerste pooloppervlak van r_1 ten opzichte van Φ en r_2" zullen noemen; de doorsnede van dit oppervlak en Φ is de gewenschte contactkromme.

Het is gemakkelijk in te zien dat het eerste pooloppervlak van r_1 ten opzichte van Φ en r_2 van den n^{en}-graad is, en de lijn r_2 als enkelvoudige rechte bevat. Een vlak door r_2 n.l. bevat de eerste poolkromme p_1^{n-1} van het snijpunt A_1 van dat vlak met r_1; wentelt nu het vlak om r_2, dan zullen zich de snijpunten van p_1^{n-1} en r_2 in het algemeen langs de lijn r_2 verplaatsen, waaruit volgt dat r_2 zelve op het gezochte pooloppervlak ligt; de vraag is dus slechts hoeveel verschillende poolkrommen p_1^{n-1} door een willekeurig punt van r_2 gaan. Wij kiezen voor dit punt een van de snijpunten S_2 van r_2 en Φ. Zal de eerste poolkromme p_1^{n-1} van een zeker punt A_1 van r_1 door S_2 gaan, dan moet eene van de raaklijnen, in het vlak $A_1 r_2$ aan de in dat vlak gelegen kromme k^n getrokken, haar raakpunt in S_2 hebben, en dus het oppervlak Φ in S_2 aanraken. Nu snijdt het raakvlak in S_2 aan Φ de lijn r_1 slechts in één punt; dus gaat ook slechts ééne kromme p_1^{n-1} door S_2, en dus ook door een willekeurig ander punt van r_2.

Ieder vlak $A_1 r_2$ bevat dus van het gezochte oppervlak eene kromme p_1^{n-1} en de enkelvoudige rechte r_2; *het oppervlak is dus van den graad n*. Wij zullen het aanduiden door het symbool Π_1^n. Het snijdt Φ volgens eene kromme van den graad n^2, *en deze is de gezochte contactkromme* c^{n^2} *van* Ω *en* Φ. Ook r_2 bezit natuurlijk een eerste pooloppervlak, Π_2^n, doch nu ten opzichte van Φ en r_1; het snijdt Φ volgens dezelfde kromme c^{n^2}. Het is duidelijk dat c^{n^2} zoowel de n snijpunten S_1 van r_1 en Φ, alsook de n snijpunten S_2 van r_2 en Φ bevat; de torsaallijnen door deze punten raken hier c^{n^2} aan, omdat zij zoowel Φ als Π_1 en Π_2 aanraken. In een punt S_1 n.l. raakt de torsaallijn aan eene kromme k^n, dus aan Φ, en aan eene kromme p_1^{n-1}, dus aan Π_1, en derhalve ook aan de doorsnede c^{n^2} dezer beide oppervlakken.

Wij controleeren deze uitkomsten langs analytischen weg. Laat r_1 samenvallen met de ribbe $A_3 A_4$ ($x_1 = x_2 = 0$), r_2 met de ribbe $A_1 A_2$ ($x_3 = x_4 = 0$) van het fundamentaaltetraëder, en laat Φ een homogene veelterm van den n^{en}-graad in $x_1 \ldots x_4$, $\Phi = 0$ dus de vergelijking van het oppervlak Φ zijn.

Voor een vlak door $r_2 = A_1 A_2$ zijn de beide homogene coördinaten ξ_1 en ξ_2 nul, zoodat de vergelijking luidt:

$$\xi_3 x_3 + \xi_4 x_4 = 0\,;$$

zal dit vlak door een punt (x'_3, x'_4) van $A_3 A_4$ gaan, dan moet:

$$\xi_3 x'_3 + \xi_4 x'_4 = 0$$

zijn, zoodat de vergelijking van dit vlak ten slotte luidt:

$$x'_4 x_3 - x'_3 x_4 = 0.$$

Nemen wij nu van het punt (x'_3, x'_4) het eerste poolopperviak

$$x'_3 \frac{\partial \Phi}{\partial x_3} + x'_4 \frac{\partial \Phi}{\partial x_4} = 0$$

ten opzichte van Φ, dan is de doorsnede van dit oppervlak met het vlak $x'_4 x_3 - x'_3 x_4 = 0$ de poolkromme $p_1{}^{n-1}$; de meetkundige plaats van deze, dus het oppervlak $\Pi_1{}^n$, vindt men door eliminatie van x'_3 en x'_4 uit beide vergelijkingen; de vergelijking luidt dus:

$$\Pi_1 = x_3 \frac{\partial \Phi}{\partial x_3} + x_4 \frac{\partial \Phi}{\partial x_4} = 0,$$

inderdaad een oppervlak van den n^{en}-graad, dat de lijn $r_2\,(x_3 = x_4 = 0)$ als enkelvoudige rechte bevat.

De vergelijking van Φ laat zich schrijven in den vorm:

$$\sum_{i=1}^{4} x_i \frac{\partial \Phi}{\partial x_i} = 0\,;$$

de coördinaten van de snijpunten met $r_1\,(x_1 = x_2 = 0)$ voldoen dus aan

$$x_3 \frac{\partial \Phi}{\partial x_3} + x_4 \frac{\partial \Phi}{\partial x_4} = 0,$$

d.w.z. aan de vergelijking van Π_1.

Bij de rechte boloonoïde is het eene van de twee poolopperviakken een parabolische, het andere een omwentelingscylinder. Noemen wij de richtlijn r_1, de oneindig verre rechte van het richtvlak r_2, dan snijdt ieder vlak door een punt A_1 van r_1 en door r_2 den bol volgens een cirkel, zoodat de eerste poolkromme van A_1 eene rechte wordt, loodrecht op het vlak door r_1 en het middelpunt van den bol; deze rechte, alsmede $r_{2\infty}$, vormen de volledige doorsnede van het beschouwde vlak met Π_1. Beschouwen wij echter in het bijzonder het oneindig verre vlak, dan hebben wij de poollijn van het oneindig verre punt van r_1 ten opzichte van den absoluten cirkel te nemen, en deze valt samen met $r_{2\infty}$; Π_1 is dus inderdaad een parabolische cylinder, welks beschrijvenden loodrecht staan op het vlak door r_1 en het middelpunt van den bol. In de vlakken door r_1 daarentegen hebben wij de vertikale middellijnen der in die vlakken gelegen doorsnijdingscirkels met den bol te nemen, waaruit reeds dadelijk volgt dat Π_2 een kwadratische cylinder met vertikale beschrijvenden

wordt. De snijpunten van $r_{2\infty}$ met den bol zijn isotrope punten; de in het vlak door zulk een punt en r_1 gelegen cirkel gaat zelf door dat punt, en raakt hier den absoluten cirkel aan, zoodat de poollijn van dat punt eene raaklijn aan den absoluten cirkel wordt; de cylinder raakt dus den absoluten cirkel tweemaal aan, en is derhalve een omwentelingscylinder. De bol en deze beide cylinders snijden elkaar volgens eene ruimtekromme van den 4^{en} graad en de 1^e soort, die o. a. de isotrope snijpunten van $r_{2\infty}$ met den bol bevat; op het vlak door r_1 en het middelpunt van den bol projecteert zij zich als parabool, op een horizontaal vlak als cirkel.

§ 4. Wij denken weer een punt A_1 van r_1, verder het vlak $A_1 r_2$, en de in dit vlak gelegen doorsnede met Π_1, bestaande uit de kromme p_1^{n-1} en de rechte r_2. Wij vatten dit stelstel als eene kromme van den n^{en} graad op, en bepalen de eerste poolkromme q_1^{n-1} voor de pool A_1; deze is van den graad $n-1$, bevat de $n-1$ snijpunten van p_1^{n-1} en r_2, maar bovendien de raakpunten der $(n-1)(n-2)$ raaklijnen die uit A_1 aan p_1^{n-1} getrokken kunnen worden. Wij vragen nu naar de meetkundige plaats der krommen q_1^{n-1}, en toonen aan dat dit opnieuw een oppervlak van den n^{en} graad is, dat r_2 tot enkelvoudige rechte heeft.

Het eerste pooloppervlak van het punt (x'_3, x'_4) ten opzichte van $\Pi_1 = 0$ heeft de vergelijking:

$$x'_3 \frac{\partial \Pi_1}{\partial x_3} + x'_4 \frac{\partial \Pi_1}{\partial x_4} = 0,$$

dus (zie § 3):

$$x'_3 \frac{\partial \Phi}{\partial x_3} + x'_3 x_3 \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x_3^2} + (x'_3 x_4 + x'_4 x_3) \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x_3 \partial x_4} + x'_4 \frac{\partial \Phi}{\partial x_4} + x'_4 x_4 \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x_4^2} = 0,$$

een oppervlak van den graad $n-1$, en dat, gesneden met het vlak $x'_4 x_3 - x'_3 x_4 = 0$, de kromme q_1^{n-1} oplevert. De meetkundige plaats dezer kromme, die gevonden wordt door eliminatie van x'_3 en x'_4 uit de laatste twee vergelijkingen, is dus het oppervlak

$$K_1 = x_3 \frac{\partial \Phi}{\partial x_3} + x_3^2 \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x_3^2} + 2 x_3 x_4 \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x_3 \partial x_4} + x_4 \frac{\partial \Phi}{\partial x_4} + x_4^2 \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x_4^2} = 0;$$

het is inderdaad van den n^{en} graad, en bevat r_2 $(x_3 = x_4 = 0)$ als enkelvoudige rechte, juist zooals Π_1. De doorsnede met Π_1 is dus eene kromme van den graad n^2, waarvan r_2 deel uitmaakt; het laat zich echter gemakkelijk aantoonen dat r_2 tweemaal in rekening moet worden gebracht, zoodat eene restdoorsnijding van den graad n^2-2 overblijft. De doorsnede van Π_1 en K_1 ligt nl. blijkbaar ook op het oppervlak

$$K_1{}^* = x_3{}^2 \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x_3{}^2} + 2 x_3 x_4 \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x_3 \partial x_4} + x_4{}^2 \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x_4{}^2} = 0,$$

en dit heeft blijkbaar de lijn A_1A_2 tot dubbelrechte. Voor de doorsnede van Π_1 en $K_1{}^*$, of K_1 en $K_1{}^*$, telt dus r_2 dubbel; dus moet zij ook voor de doorsnede van Π_1 en K_1 dubbel tellen, waarmee is aangetoond dat deze twee oppervlakken in ieder punt van r_2 hetzelfde raakvlak hebben.

De vergelijking van Φ laat zich niet slechts brengen op den vorm $\Sigma x_i \frac{\partial \Phi}{\partial x_i} = 0$, maar ook op den symbolischen vorm $\left\{ \Sigma x_i \frac{\partial \Phi}{\partial x_i} \right\}^2 = 0$. Stellen wij nu hierin, ten einde de n snijpunten S_1 met r_1 te bepalen, $x_1 = x_2 = 0$, dan blijft juist de vergelijking $K_1{}^* = 0$ over, waaruit volgt dat de n punten S_1 tevens op $K_1{}^*$, en dus ook op K_1, liggen; zelfs is gemakkelijk aan te toonen dat elk dezer punten voor het aantal snijpunten der drie oppervlakken Φ, Π_1, $K_1{}^*$ dubbel telt. In een vlak S_1r_2 nl. ligt, als doorsnede met Φ, eene kromme k^n, als doorsnede met Π_1 de eerste poolkromme van deze, $p_1{}^{n-1}$, en deze krommen raken elkaar in S_1. Nu is echter de kromme $q_1{}^{n-1}$ weer de eerste poolkromme van S_1 ten opzichte van de kromme van den n^{en} graad, bestaande uit $p_1{}^{n-1}$ en r_2; dus raakt $q_1{}^{n-1}$ in S_1 de beide andere krommen aan. De raakvlakken in S_1 aan de drie genoemde oppervlakken snijden elkaar dus volgens dezelfde rechte, nl. de torsaallijn van Ω door S_1 (§ 2); elk dezer punten geldt dus inderdaad voor twee snijpunten der drie oppervlakken. Nu liggen buiten r_2 (zie boven) $n(n^2-2)$ dezer punten; trekken wij ook de $2n$ punten S_1 nog af, dan blijven $n(n^2-4)$ punten over, die noch op r_1, noch op r_2 liggen. Denken wij door zulk een punt P en r_2 een vlak gebracht, en dit in A_1 met r_1 gesneden, dan gaan de in dit vlak gelegen krommen k^n, $p_1{}^{n-1}$, $q_1{}^{n-1}$ (en dus ook de tweede poolkromme $p_1{}^{n-2}$ van A_1) alle door P, waaruit volgt dat P voor k^n een buigpunt, en dus A_1P eene van de twee hoofdraaklijnen (osculeerende raaklijnen) van Φ in P is. Hiermede is aangetoond *dat in de congruentie der hoofdraaklijnen van het algemeene oppervlak van den n^{en} graad* $n(n^2-4)$ *van deze lijnen op twee willekeurige rechten rusten*, of m. a. w. *dat de hoofdraaklijnen, die eene willekeurige rechte snijden, een regelvlak vormen van den graad* $n(n^2-4)$.

Door een willekeurig punt der ruimte gaan $n(n-1)(n-2)$ van zulke lijnen [1]); immers wij hebben eenvoudig de snijpunten te nemen van het oppervlak zelf met het eerste en tweede pooloppervlak van

---

[1]) Cremona—Curtze: „Grundzüge einer allgemeinen Theorie der Oberflächen", p. 64, of Salmon—Fiedler: „Anal. Geom. des Raumes", II. Theil, p. 24.

het gekozen punt; *het zooeven gevonden oppervlak heeft dus de rechte, waarop alle beschrijvenden rusten, tot $n(n-1)(n-2)$-voudige rechte.*

Een vlak door deze rechte bevat, behalve de $n(n-1)(n-2)$-voudige rechte, eene doorsnijdingskromme van den graad $n(n^2-4) - n(n-1)(n-2) = 3n(n-2)$, waarvan echter gemakkelijk is aan te toonen dat zij uit $3n(n-2)$ rechte lijnen bestaat; immers door een willekeurig punt van deze doorsnede moet eene hoofdraaklijn van het oppervlak gaan die op de veelvoudige rechte rust, en dus geheel in het vlak ligt. De $3n(n-2)$ rechten zijn blijkbaar de buigraaklijnen van de doorsnede van het beschouwde vlak met het n^e-graads-oppervlak.

Een gewoon raakpunt van eene beschrijvende van Ω met Φ is een enkelvoudig punt der contactkromme c^{n^2} (§ 3); in elk van de zooeven gevonden $n(n^2-4)$ punten P echter heeft de beschrijvende A_1P met Φ eene driepuntige aanraking, met Π_1 eene tweepuntige, en dus ook met c^{n^2} eene tweepuntige; *er zijn dus $n(n^2-4)$ beschrijvenden van Ω die c^{n^2} aanraken.*

§ 5. Eene beschrijvende van Ω raakt Φ aan, en heeft dus, behalve het raakpunt, nog $n-2$ punten met dit oppervlak gemeen; in een vlak A_1r_2 liggen dus $n(n-1)(n-2)$ zulke punten, nl. op elk van de $n(n-1)$ beschrijvenden in dit vlak telkens $n-2$. Al deze punten liggen op eene kromme van den graad $(n-1)(n-2)$, de satellietkromme der eerste poolkromme p_1^{n-1} van A_1 ten opzichte van k^n. Wentelt het vlak om r_2, dan zal de satellietkromme een oppervlak voortbrengen, dat wij het „satellietoppervlak" van r_1 ten opzichte van Φ en r_2 zullen noemen, en dat uit Φ blijkbaar de restdoorsnijding met Ω zal snijden.

De doorsnede van het satellietoppervlak Σ_1 met een vlak A_1r_2 bestaat uit eene satellietkromme s_1 van den graad $(n-1)(n-2)$, en uit de lijn r_2; het is de vraag hoeveel verschillende satellietkrommen door een willekeurig punt van r_2 gaan. Om deze vraag te beantwoorden beschouwen wij weer in het bijzonder een snijpunt S_2 van r_2 en Φ. Zal de in een vlak A_1r_2 gelegen kromme s_1 door S_2 gaan, dan moet A_1S_2 eene raaklijn zijn aan Φ, zonder dat het raakpunt met S_2 samenvalt. Nu snijdt het vlak r_1S_2 uit Φ eene kromme van den n^{en} graad, die het punt S_2 zelf bevat, en waaraan dus uit S_2 $n(n-1) - 2$ niet in S_2 zelf rakende raaklijnen te trekken zijn; in de vlakken door deze raaklijnen en r_2 zullen de krommen s_1 door S_2 gaan. *Wij vinden dus voor het satellietoppervlak Σ_1 een oppervlak van den graad $(n-1)(n-2) + n(n-1) - 2 = 2n(n-2)$, met eene $\{n(n-1) - 2\}$-voudige rechte r_2. De satellietkromme van c^{n^2}, de doorsnede van Φ en Σ_1, is dus eene kromme van den graad*

$2\,n^2(n-2)$, *met* n $\{n(n-1)-2\}$*-voudige punten in de snijpunten* S_2 *van* Φ *en* r_2.

Nu is het echter duidelijk dat, evenals er slechts éene contactkromme c^{ν^2} bestaat, onverschillig of wij van het pooloppervlak van r_1 of van r_2 uitgaan, er ook slechts éene satellietkromme bestaat; immers de contactkromme is eenvoudig de meetkundige plaats der raakpunten van de beschrijvenden van Ω met Φ, en de satellietkromme is de meetkundige plaats van de snijpunten van diezelfde beschrijvenden met Φ. Gaan wij echter van r_2 uit, dan vinden wij als satellietoppervlak Σ_2 een oppervlak van den graad $2n(n-2)$ met eene $\{n(n-1)-2\}$-voudige rechte r_1, waaruit volgt dat de satellietkromme van c^{ν^2} ook in de n snijpunten S_1 van r_1 en Φ $\{n(n-1)-2\}$-voudige punten heeft. Deze uitkomst is ook met behulp van Σ_1 gemakkelijk te controleeren; Σ_1 nl. bevat niet de lijn r_1, maar wel de punten S_1, en heeft in deze punten met Φ eene aanraking van hoogere orde; en omgekeerd bevat Σ_2 niet de lijn r_2, maar wel de punten S_2, en heeft eveneens in deze punten met Φ eene aanraking van hoogere orde.

Denken wij een punt S_1, en de doorsnede k^n van het vlak $S_1\,r_2$ met Φ. Het punt S_1 ligt op k^n; door S_1 gaan dus, behalve de raaklijn in S_1 zelf, nog $n(n-1)-2$ andere raaklijnen, waaruit volgt dat de satellietkromme s_1 van S_1 in dit punt met k^n eene $\{n(n-1)-2\}$-puntige aanraking heeft. Laten wij het beschouwde vlak een weinig om r_2 wentelen, zoowel in den eenen als in den anderen zin, dan gaat S_1 over in een punt A_1; de raaklijn in S_1 zelf gaat in het eene geval over in twee verschillende reëele, in het andere in twee toegevoegd complexe, op de realiteit der overige raaklijnen zal echter de geringe standsverandering van het vlak geen invloed hebben, en zoo zien wij door directe aanschouwing dat door S_1 $n(n-1)-2$ takken van de satellietkromme van c^{ν^2} gaan. De punten S_1 moeten dus ook op Σ_1 liggen; de overige punten van r_1 liggen er echter in het algemeen niet op, omdat de satellietkromme s_1 van een willekeurig punt A_1 in het algemeen niet door A_1 zelf heengaat; de punten S_1 moeten dus òf singuliere punten van Σ_1 zijn, òf Σ_1 en Φ moeten in die punten eene aanraking van hoogere orde hebben. Was S_1 een singulier punt, dus een kegelpunt, met een raakkegel van den graad $n(n-1)-2$, dan zou ieder vlak door dit punt Σ_1 moeten snijden volgens eene kromme met een $\{n(n-1)-2\}$-voudig punt in S_1; wij zagen echter zooeven reeds dat het vlak $S_1 r_2$ het oppervlak Σ_1 volgens eene kromme snijdt die in S_1 een gewoon punt, maar met k^n eene $\{n(n-1)-2\}$-puntige aanraking heeft; S_1 is dus ook een gewoon punt van Σ_1, maar een $\{n(n-1)-2\}$-voudig punt voor de doorsnede met .

Wij controleeren de voorgaande resultaten op de volgende wijze. De volledige doorsnede van Ω en Φ is eene kromme van den graad $2n^2(n-1)$; zij bestaat uit de contactkromme c^{n^2}, dubbel geteld, en uit de satellietkromme; en $2n^2 + 2n^2(n-2)$ geeft inderdaad $2n^2(n-1)$.

§ 6. Het oppervlak Ω bevat in het algemeen een zeker aantal dubbele beschrijvenden, dus dubbele raaklijnen van Φ die r_1 en r_2 snijden; hun aantal bepalen wij door den graad van het regeloppervlak te bepalen dat gevormd wordt door alle dubbele raaklijnen van Φ die r_1 snijden. Een vlak door r_1 snijdt uit Φ eene k^n, en deze bezit $\frac{1}{2}n(n-2)(n^2-9)$ dubbele raaklijnen, en door een willekeurig punt van r_1 gaan $\frac{1}{2}n(n-1)(n-2)(n-3)$ dubbele raaklijnen;[1]) het gezochte oppervlak is dus van den graad $\frac{1}{2}n(n-2)(n^2-9) + \frac{1}{2}n(n-1)(n-2)(n-3) = (n+1)(n)(n-2)(n-3)$, en heeft r_1 tot $\frac{1}{2}n(n-1)(n-2)(n-3)$-voudige rechte. *Het aantal dubbele beschrijvenden van Ω is gelijk aan het aantal snijpunten van dit oppervlak met r_2, dus gelijk aan $(n+1)(n)(n-2)(n-3)$.*

Met behulp van de raakpunten der dubbele beschrijvenden met Φ, alsmede van de in § 4 gevonden $n(n^2-4)$ punten op hoofdraaklijnen van Φ, kunnen wij nu de onderlinge ligging der vier oppervlakken Ω, Φ, Π_1, Σ_1, alsmede van hunne doorsneden, volledig overzien. Wij vestigen voornamelijk onze aandacht op de contactkromme c^{n^2} en de bijbehoorende satellietkromme. Volgens § 4 zijn er $n(n^2-4)$ beschrijvenden van Ω die c^{n^2} aanraken; is P een van de raakpunten, A_1 het snijpunt met r_1, dan is P een buigpunt voor de in het vlak A_1r_2 gelegen doorsnede k^n met Φ, A_1P de bijbehoorende buigraaklijn, en deze telt voor twee van de $n(n-1)$ raaklijnen die uit A_1 aan k^n te trekken zijn, zoodat behalve de buigraaklijn nog slechts $n(n-1)-2$ raaklijnen door A_1 gaan. Elk van deze snijdt k^n in $n-2$ punten, alle tezamen dus in $\{n(n-1)-2\}(n-2)$, terwijl het volledig aantal snijpunten van de satellietkromme van p_1^{n-1} met k^n $n(n-1)(n-2)$ bedraagt; de ontbrekende $2(n-2)$ moeten dus door de buigraaklijn geleverd worden. Nu is gemakkelijk in te zien dat door eene geringe plaatsverandering van A_1 de buigraaklijn uiteen zou vallen in twee afzonderlijke raaklijnen; door nu in dezen stand op de satellietkromme te letten, en dan tot de buigraaklijn terug te keeren, overtuigt men zich dat de satellietkromme van p_1^{n-1} k^n aanraakt in de $n-3$ snijpunten van de buigraaklijn,

Nu ontbreken dus slechts nog 2 punten, en deze kunnen nergens anders liggen dan in P; de satellietkromme van p_1^{n-1} raakt dus in P de kromme k^n aan. Deze satellietkromme nu ligt op het satelliet-

[1]) Cremona—Grutze, l. c. p. 64. Salmon—Fiedler, l. c. p. 25.

oppervlak Σ_1, dat Φ snijdt volgens de satellietkromme van c^{n^2}; ook deze moet dus in P de lijn $A_1 P$ aanraken, evenals c^{n^2}, zoodat de $n(n^2-4)$ bovengenoemde punten P $2n(n^2-4)$ snijpunten van c^{n^2} met hare satellietkromme voorstellen.

Beschouwen wij verder eene van de $(n+1)(n)(n-2)(n-3)$ dubbele beschrijvenden van Ω, met de raakpunten P_1, P_2, en het snijpunt A_1 met r_1. In het vlak $A_1 r_2$ gaan ook nu door A_1, behalve de dubbele raaklijn, nog slechts $n(n-1)-2$ raaklijnen aan k^n, zoodat ook nu weer op de lijn $A_1 P_1 P_2$ $2(n-2)$ snijpunten van k^n met de satellietkromme van $p_1{}^{n-1}$ moeten liggen. In de $n-4$ snijpunten van de dubbele raaklijn met k^n zal de satellietkromme van $p_1{}^{n-1}$ k^n weer aanraken; de ontbrekende 4 punten moeten dus gelijkelijk over de beide raakpunten P_1 en P_2 verdeeld zijn, waaruit volgt dat de satellietkromme van $p_1{}^{n-1}$ de dubbele beschrijvende van Ω in P_1 en P_2 aanraakt. De satellietkromme van c^{n^2} zal dus eveneens deze eigenschap vertoonen; wat echter c^{n^2} zelve betreft, deze gaat ook wel door P_1 en P_2, doch zonder in deze punten de lijn $A_1 P_1 P_2$ aan te raken; op alle dubbele beschrijvenden van Ω tezamen liggen dus $2(n+1)(n)(n-2)(n-3)$ snijpunten van c^{n^2} met hare satellietkromme.

Nu hebben c^{n^2} en hare satellietkromme echter nog andere punten gemeen, doch deze liggen alle op r_1 en r_2. Het oppervlak Π_1 heeft r_2 tot enkelvoudige rechte (§ 3), Σ_1 daarentegen heeft r_2 tot $\{n(n-1)-2\}$-voudige rechte, de doorsnede van beide valt dus uiteen in eene kromme en de rechte r_2, deze laatste $\{n(n-1)-2\}$ maal geteld. Het oppervlak Φ snijdt r_2 in de n punten S_2; deze gelden dus voor $n\{n(n-1)-2\}$ snijpunten der drie oppervlakken Φ, Π_1, Σ_1, en dus voor evenzoovele snijpunten van c^{n^2} met hare satellietkromme.

Wij zagen verder in § 5 dat de satellietkromme van c^{n^2}, dus de doorsnede van Φ en Σ_1, in de n punten S_1 op r_1 ook weer $\{n(n-1)-2\}$-voudige punten heeft; aangezien ook Φ deze punten bevat, gelden ook zij voor $n\{n(n-1)-2\}$ snijpunten van c^{n^2} met hare satellietkromme.

Wij tellen nu de gevonden aantallen, dus $2n(n^2-4)$, $2(n+1)(n)(n-2)(n-3)$, $2n\{n(n-1)-2\}$ samen, en vinden $2n^3(n-2)$, juist het volledig aantal snijpunten der drie oppervlakken Φ, Π_1, Σ_1 van de graden $n, n, 2n(n-2)$.

§ 7. Door een punt A_1 van r_1 gaan $n(n-1)$ raaklijnen aan de in het vlak $A_1 r_2$ gelegen kromme k^n, en deze snijden r_2 in $n(n-1)$ punten A_2; aan zulk een punt A_2 zijn echter ook omgekeerd $n(n-1)$ punten A_1 toegevoegd, waaruit volgt dat wij het oppervlak Ω kunnen

opvatten als voortgebracht door de verbindingslijnen der overeenkomstige punten van twee op r_1 en r_2 gelegen puntenreeksen, tusschen welke eene $\{n(n-1), n(n-1)\}$-verwantschap bestaat. Projecteeren wij deze beide reeksen uit eene willekeurige rechte l, dan ontstaan twee collocale vlakkenbundels, tusschen welke eveneens eene $\{n(n-1), n(n-1)\}$-verwantschap bestaat; de $2n(n-1)$ coïncidenties zijn vlakken, die elk de verbindingslijn van twee toegevoegde punten, dus eene beschrijvende van Ω, bevatten, waaruit voor den graad van Ω volgt $2n(n-1)$ (§ 2).

Op elk der beide dragers liggen $2n(n-1)\{n(n-1)-1\} = 2n(n^3-2n^2+1)$ vertakkingspunten[1]), d.w.z. punten, van wier toegevoegde op den anderen drager twee samenvallen, welke samenvallende punten dan dubbelpunten genoemd worden; wij willen nu onderzoeken hoe in ons geval die vertakkingspunten voor den dag komen. Wij beschouwen dan in de eerste plaats de n snijpunten S_1 van r_1 met Φ. In het vlak $S_1 r_2$ ligt eene kromme k^n die door S_1 gaat; door S_1 gaan dus $n(n-1)-2$ raaklijnen die niet in S_1, en twee samenvallende, die wel in S_1 raken; S_1 is dus blijkbaar een vertakkingspunt op r_1, en het snijpunt van de door S_1 gaande torsaallijn met r_2 het bijbehoorende dubbelpunt. Aantal n.

Door r_2 gaan $n(n-1)^2$ raakvlakken van Φ, en elk van deze snijdt uit Φ eene kromme k^n met een dubbelpunt. Is het snijpunt van zulk een vlak met r_1 een punt A_1, dan gaan uit A_1 $n(n-1)-2$ werkelijke raaklijnen aan k^n, terwijl de verbindingslijn van A_1 met het dubbelpunt voor twee samenvallende geldt; ook A_1 is dus een vertakkingspunt. Aantal $n(n-1)^2$.

Verder vonden wij in § 4 $n(n^2-4)$ beschrijvenden van Ω, die tevens hoofdraaklijnen zijn van Φ. Is het raakpunt van zulk eene hoofdraaklijn met Φ P, en A_1 het snijpunt van het vlak Pr_2 met r_1, dan gaan uit A_1 $n(n-1)-2$ gewone raaklijnen aan k^n, en bovendien de buigraaklijn A_1P, tweemaal geteld; A_1 is dus weer een vertakkingspunt. Aantal $n(n^2-4)$.

Eindelijk vonden wij in § 6 $(n+1)(n)(n-2)(n-3)$ dubbele beschrijvenden van Ω; het is duidelijk dat ook de snijpunten van deze met r_1 en r_2 vertakkingspunten zijn. Aantal $(n+1)(n)(n-2)(n-3)$.

Andere vertakkingspunten zijn er niet. Zal nl. een punt A_1 een vertakkingspunt zijn, dan moeten twee van de raaklijnen uit A_1 aan k^n samenvallen, en dat is slechts mogelijk op eene van de hierboven beschreven vier manieren. Telt men nu echter de vier opgenoemde aantallen bij elkaar, dan vindt men niet het gewenschte

---

1) Emil Weyr „Beiträge zur Curvenlehre", p. 3.

volledige aantal vertakkingspunten $2n(n^3 - 2n^2 + 1)$, maar slechts $n(n^3-2n^2 - n + 4)$, d.w.z. voor zeer groote waarden van n slechts ongeveer de helft; daarentegen vindt men het juiste aantal, indien men de $n(n^2 - 4)$ punten der derde groep driemaal, en de $(n+1)(n)(n-2)(n-3)$ der laatste dubbel in rekening brengt. Het is de vraag hoe dit te verklaren is.

Brengen wij een vlak door een willekeurig punt O der ruimte en eene beschrijvende b van Ω, en eveneens door eene naburige beschrijvende b^*, en laten daarna b tot b^* naderen om er ten slotte mee samen te vallen, dan gaat bij de limiet de snijlijn OBB^* der beide vlakken over in eene ribbe van den omgeschreven kegel van Ω die O tot top heeft; B wordt het raakpunt van die ribbe met Ω, dus een punt van de doorsnede van Ω met het eerste pooloppervlak van O. Denken wij een punt A_1 van r_1, in de onmiddellijke nabijheid van een vertakkingspunt gelegen, dan zullen van dit punt o.a. twee zeer dicht bij elkaar gelegen beschrijvenden van Ω uitgaan; de vlakken door die beschrijvenden en O zijn twee zeer dicht bij elkaar gelegen raakvlakken van den omgeschreven kegel, en OA_1 is dus eene in de onmiddellijke nabijheid van dien kegel gelegen rechte. Bij den overgang tot de limiet wordt dus ook het vertakkingspunt, evenals hierboven het punt B, een punt van de doorsnede van Ω met het eerste pooloppervlak van O. Deze doorsnede bestaat nu echter in ons geval uit tal van afzonderlijke stukken. Door eene dubbelribbe van Ω bijv. gaan twee bladen van Ω, en gaat één blad van het eerste pooloppervlak; de dubbelribbe vormt dus een deel van de doorsnede der beide oppervlakken, telt echter dubbel, en levert dus in haar snijpunt met r_1 twee samenvallende vertakkingspunten. Natuurlijk eveneens voor r_2.

Soortgelijke beschouwingen gelden ook voor de $n(n^2 - 4)$ keerribben van Ω. Ieder vlak door O snijdt Ω volgens eene kromme die op de keerribben keerpunten heeft, en het is bekend dat de eerste poolkromme van O ten opzichte van die kromme de keerpunten bevat en de keerpuntsraaklijnen aanraakt. Hieruit volgt dat het eerste pooloppervlak van O ten opzichte van Ω de keerribben bevat, en in elk punt van zulk eene ribbe met Ω het raakvlak gemeen heeft; iedere keerribbe telt dus driemaal bij de doorsnijding, en levert dus ook drie samenvallende vertakkingspunten op r_1 en r_2.

Hiermede zijn alle vertakkingspunten verantwoord.

§ 8. De schijnbare omtrek van het oppervlak Ω uit een willekeurig punt O der ruimte op een plat vlak bijv. is de doorsnede van dat vlak met de projectie (uit O als centrum) van de doorsnede

van Ω met het eerste pooloppervlak van O. Deze doorsnede bestaat echter, zooals wij in § 7 reeds zagen, uit tal van afzonderlijke stukken. De richtlijnen r_1 en r_2 zijn voor Ω $n(n-1)$-voudige, voor het pooloppervlak $\{n(n-1)-1\}$-voudige rechten; voor de doorsnede van beide tellen zij dus $n(n-1)\{n(n-1)-1\}$ maal. Elk van de $(n+1)(n)(n-2)(n-3)$ dubbelribben telt tweemaal, elk van de $n(n^2-4)$ keerribben driemaal, en aangezien de volledige doorsnede van den graad $2n(n-1)\{2n(n-1)-1\}$ is, blijft er eene werkelijke doorsnijdingskromme over van den graad

$2n(n-1)\{2n(n-1)-1\}-2n(n-1)\{n(n-1)-1\}-2(n+1)(n)(n-2)(n-3)-3n(n^2-4)=$ $2n^4-9n^3+10n^2+10n-12$. Dit is dus tevens de graad van den projecteerenden kegel uit O, of van den schijnbaren omtrek op een plat vlak, of de klasse van eene vlakke doorsnede van Ω.

Voor de klasse van den schijnbaren omtrek moeten wij het aantal raaklijnen kennen door een willekeurig punt P van het projectievlak. Nu snijdt OP het oppervlak Ω in $2n(n-1)$ punten; door elk van deze gaat eene beschrijvende, en het vlak door deze en OP is een raakvlak door OP, de doorgang van dat vlak dus eene raaklijn van den schijnbaren omtrek; de klasse van den schijnbaren omtrek is dus $2n(n-1)$.

Brengen wij een vlak door O en eene torsaallijn wier cuspidaalpunt op r_1 ligt. Het snijdt Ω volgens eene vlakke kromme van den graad $2n(n-1)-1$, en aangezien de volledige doorsnede, bestaande uit deze kromme en r_1, op r_1 en r_2 $n(n-1)$-voudige punten moet hebben, heeft de kromme alleen op de richtlijnen $\{n(n-1)-1\}$-voudige punten. Deze punten liggen tevens op de beschrijvende; het eenige nog ontbrekende snijpunt met deze valt samen met het cuspidaalpunt, en in projectie raakt de schijnbare omtrek in dit punt de torsaallijn aan.

Een vlak door O en eene dubbelribbe van Ω bevat als restdoorsnijding nog slechts eene kromme van den graad $2n(n-1)-2$, met $\{n(n-1)-2\}$-voudige punten op r_1 en r_2, en die dus de dubbelribbe nog in twee punten snijdt; een vlak door eene dubbelribbe is dus een dubbel raakvlak, en de beide zooeven genoemde punten zijn de raakpunten. De projectie der dubbelribbe is eene dubbele raaklijn van den schijnbaren omtrek; de raakpunten zijn de projecties van de beide zooeven genoemde punten op Ω.

In een vlak door O en een keerribbe geldt deze laatste eveneens voor twee, zoodat ook hier eene restdoorsnijding overblijft van den graad $2n(n-1)-2$ met $\{n(n-1)-2\}$-voudige punten op r_1 en r_2; de beide ontbrekende snijpunten met de keerribbe vallen hier

samen, en de projectie dezer ribbe wordt eene buigraaklijn van den schijnbaren omtrek.

Denken wij nu een vlak door O en r_1. Laat S_2 het snijpunt zijn van dit vlak met r_2, dan zijn aan dit punt $n(n-1)$ punten op r_1 toegevoegd, en de projectie van r_1 raakt den schijnbaren omtrek aan in de projecties dier punten; de schijnbare omtrek heeft dus de projecties van r_1 en r_2 tot $n(n-1)$-voudige raaklijnen. Herleiden wij nu deze meervoudige raaklijnen tot dubbele, onderstellen verder dat de zooeven gevonden dubbele en buigraaklijnen de eenige zijn die de kromme bezit, en bedenken eindelijk dat de klasse der kromme $2n(n-1)$ is, dan wordt de Plücker'sche formule ter bepaling van den graad identisch met de formule aan het begin dezer §, en vinden wij dus voor den graad het juiste getal; wij bezitten dus ook de juiste aantallen der dubbele en buigraaklijnen, zoodat nog slechts die der dubbelpunten en keerpunten ontbreken. De Plücker'sche formule $\iota - \varkappa = 3(\nu - \mu)$ levert ons $\varkappa = \iota + 3(\mu - \nu)$; zet men hier de waarden in, dan vindt men $\varkappa = 6n^4 - 26n^3 + 24n^2 + 32n - 36$. Eindelijk levert ons de formule $\nu = \mu(\mu - 1) - 2\delta - 3\varkappa$ het dubbele aantal dubbelpunten: $2\delta = \mu(\mu - 1) - \nu - 3\varkappa$, dus $2\delta = (2n^4 - 9n^3 + 10n^2 + 10n - 12)(2n^4 - 9n^3 + 10n^2 + 10n - 13) - 2n(n-1) - 3(6n^4 - 26n^3 + 24n^2 + 32n - 36)$.

Samenvattend hebben wij dus gevonden: *de schijnbare omtrek van* Ω *op een willekeurig vlak is eene kromme van den graad* $2n^4 - 9n^3 + 10n^2 + 10n - 12$, *van de klasse* $2n(n-1)$, *met een aantal dubbelpunten* $= \delta$ (zie boven), *een aantal keerpunten* $= \varkappa$ (zie boven), *met* $(n+1)(n)(n-2)(n-3)$ *dubbele raaklijnen, de projecties der dubbele beschrijvenden van* Ω, *met* $n(n^2-4)$ *buigraaklijnen, de projecties der keerribben van* Ω, *en met twee* $n(n-1)$*-voudige raaklijnen, de projecties der beide richtlijnen* r_1, r_2.

§ 9. Is Ω werkelijk eene conoïde, d.w.z. is r_2 de oneindig verre rechte van een richtvlak, dan wordt dit laatste in den regel tot projectievlak gekozen, en wordt dus de projectie van het oppervlak op een vlak door eene van de beide richtlijnen van belang. In de aan het eind der vorige § genoemde aantallen komt geen verandering; in het geval der conoïde bezit dus de schijnbare omtrek op een richtvlak $n(n-1)$ parabolische takken. Iets anders echter is het indien de conoïde recht is, d.w.z. indien r_1 loodrecht staat op het richtvlak; is dan dit laatste bijv. horizontaal, en wenscht men den schijnbaren omtrek van Ω voor het punt Z_∞ als centrum, dan heeft men te projecteeren uit een punt van het oppervlak zelf, en wel een dat op de $n(n-1)$-voudige rechte r_1 gelegen is. Het is nu dadelijk in te zien

dat de schijnbare omtrek geheel en al gewijzigd wordt; immers eene rechte door Z_∞ snijdt Ω behalve in Z_∞, nog slechts in $n(n-1)$ punten, en slechts de door deze punten gaande beschrijvenden geven, uit Z_∞ geprojecteerd, aanleiding tot raaklijnen van den schijnbaren omtrek; zij gaan echter in projectie alle door het snijpunt R_1 van r_1 met het richtvlak, waaruit volgt dat zich de waaier om R_1 afsplitst, en wel $n(n-1)$ maal geteld.

Het vlak door Z_∞ en eene van de $n(n-1)$ (geheel op oneindigen afstand gelegen) beschrijvenden van Ω is onbepaald, d.w.z. ieder zoodanig vlak is een raakvlak door Z_∞; van den schijnbaren omtrek splitsen zich dus $n(n-1)$ waaiers af, wier toppen de snijpunten zijn van de beschrijvenden door Z_∞ met $r_{2\infty}$. Deze waaiers, en die om R_1 (deze laatste $n(n-1)$ maal geteld), vormen den volledigen schijnbaren omtrek, inderdaad eene ontaarde kromme van de klasse $2n(n-1)$.

Voor de vertikale projectie ligt het centrum Y_∞ op $r_{2\infty}$; de schijnbare omtrek op het vertikale vlak bestaat dus uit $n(n-1)$ waaiers om punten op de projectie van r_1, en uit een waaier welks top het oneindig verre punt der x-as is, en die $n(n-1)$ maal in rekening moet worden gebracht.

Wiskunde. — De Heeren KORTEWEG en SCHREINEMAKERS bieden eene gezamenlijke mededeeling aan: „*Algemeene beschouwingen over de raakkrommen van oppervlakken met kegels, met toepassing op de verzadigings- en binodale lijnen in ternaire stelsels.*"

Inleiding.

Het is bekend dat bij de studie der ternaire oplossingen, die bij gegeven temperatuur en druk met een vaste stof in evenwicht kunnen zijn, een groote rol wordt gespeeld door de raakkromme van den kegel, die met een bepaald punt tot top het ζ-vlak raakt.

Projekteert men nl. den top van den kegel en zijn raakkromme op het horizontale vlak dan stelt de projektie der raakkromme eene ternaire verzadigingslijn voor, nl. de reeks der oplossingen, die bij de aangenomen temperatuur en druk verzadigd zijn met de vaste stof, die door de projektie van den top des kegels aangegeven wordt.

Daar de vorm der verzadigingslijn van een vaste stof dus door den vorm van de raakkromme van een kegel bepaald wordt, was het ons doel te onderzoeken welke eigenaardigheden deze raakkromme in enkele punten van een gegeven oppervlak en in het bijzonder van het ζ-vlak kon vertoonen.

Als oorsprong van het koördinatenstelsel kiezen wij een punt O van het oppervlak. De X- en Y-as nemen wij in het raakvlak, dat in het punt O aan het oppervlak kan gelegd worden.

Voor de vergelijking van het oppervlak in de nabijheid van het punt O kan men dan schrijven:

$$z = c_1 x^2 + c_2 xy + c_3 y^2 + d_1 x^3 + d_2 x^2 y + d_3 x y^2 + d_4 y^3 + e_1 x^4 + e_2 x^3 y \quad . \; . \; . \; (1)$$

De vergelijking van een raakvlak in een punt x, y, z, van dit oppervlak wordt:

$$Z - z = (X - x) \frac{\partial z}{\partial x} + (Y - y) \frac{\partial z}{\partial y} .$$

Wil men dit raakvlak laten gaan door een punt $P(p \, . \, q)$ van het $X \, . \, Y$-vlak dan moet

$$(p - x) \frac{\partial z}{\partial x} + (q - y) \frac{\partial z}{\partial y} + z = 0.$$

Substitueert men hierin de waarden van z, $\frac{\partial z}{\partial x}$ en $\frac{\partial z}{\partial y}$ uit (1) dan vindt men:

$$\begin{aligned} &(2c_1 p + c_2 q)x + (c_2 p + 2c_3 q)y + (3d_1 p + d_2 q - c_1)x^2 + \\ &+ (2d_2 p + 2d_3 q - c_2)xy + (d_3 p + 3d_4 q - c_3)y^2 + \\ &+ (4e_1 p + e_2 q - 2d_1)x^3 + (3e_2 p + 2e_3 q - 2d_2)\, x^2 y + \\ &+ (2e_3 p + 3e_4 q - 2d_3)xy^2 + (e_4 p + 4e_5 q - 2d_4)y^3 + \ldots = 0 \quad . \quad (2) \end{aligned}$$

Bovenstaande vorm (2) is dus de vergelijking van de raakkromme van een kegel, die het oppervlak raakt en het punt $P(p \, . \, q)$ tot top heeft.

Wij zullen nu drie gevallen onderscheiden:

I. O is geen parabolisch punt.
II. O is een „ „
III. O is een osculatiepunt.

I. Het punt O is geen parabolisch punt.

Daar O een elliptisch of een hyperbolisch punt is, zoo volgt $c_1 c_3 - \frac{1}{4} c_2^2 \gtrless 0$. Wij nemen nu de lijn OP tot X-as, zoodat $q = 0$. Wij kunnen nu, naargelang OP al of niet een asymptot der indikatrix is, twee gevallen onderscheiden.

I_A. De lijn OP is geen asymptoot der indikatrix.

Wij nemen OP tot X-as en de toegevoegde middellijn der indikatrix

tot Y-as; dus $q = 0$ en $c_2 = 0$. Uit (2) volgt dan:

$$2c_1 px + (3d_1 p - c_1)x^2 + 2d_2 pxy + (d_3 p - c_3)y^2 + \ldots = 0 \quad . \quad (3)$$

De raakkromme raakt dus de Y-as in het punt O. Daar de X-as (de lijn OP) en de Y-as toegevoegde middellijnen der indikatrix zijn, zoo volgt: de lijn OP, die den top P van een kegel met een punt O van zijn raakkromme verbindt, en de raaklijn in het punt O aan deze raakkromme zijn gekonjugeerde middellijnen der indikatrix van het punt O.

In het algemeen is de raakkromme in de nabijheid van het punt O van eindige kromming en bepaald door:

$$2c_1 px + (d_3 p - c_3)\, y^2 = 0 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

Als p zoodanig gekozen wordt dat $d_3 p - c_3 = 0$ dan wordt de vergelijking:

$$2c_1 px + (e_4 p - 2d_4)\, y^3 = 0 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (5)$$

zoodat de raakkromme in het punt O een buigpunt heeft.

Er zijn verschillende ternaire verzadigingslijnen met één of meer buigpunten bekend. Men vindt b.v. op de verzadigingslijn van het barnsteenzuurnitril in het stelsel: water — alkohol — barnsteenzuurnitril [1]) bij 4°.5 twee buigpunten.

I_B. *De lijn OP is een asymptoot der indikatrix.*

Wij nemen OP tot X-as, de andere asymptoot tot Y-as, zoodat $q = 0$, $c_1 = 0$ en $c_3 = 0$.

De raakkromme is dan bepaald door:

$$c_2 py + 3d_1 px^2 + (2d_2 p - c_2)\, xy + d_3 py^2 + \ldots = 0 \quad . \quad . \quad (6)$$

De beschrijvende lijn OP van den kegel raakt dus in O aan de raakkromme [2]).

Wij hebben dus hier het geval dat men door het punt P eene raaklijn kan trekken aan de verzadigingslijn van de door F voorgestelde vaste stof. Daar dit raakpunt O echter een hyperbolisch punt is, zoo kan zich dit geval alleen op het labiele gedeelte eener verzadigingslijn voordoen.

II. Het punt O is een parabolisch punt.

Daar O een parabolisch punt is, zoo volgt $c_1 c_3 - \frac{1}{4} c_2^2 = 0$. Het punt O ligt dus op de parabolische of spinodale lijn van het oppervlak.

---

1) F. A. H. Schreinemakers. Z. f. Phys. Chem. **27** 114 (1898).

2) Men zie ook: H. A. Lorentz. Z. f. Phys. Chem. **22** 523.

II_A. De lijn OP valt niet langs de assenrichting der parabool.

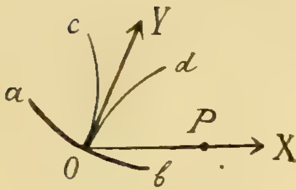


Fig. 1.

In fig. 1 stelle aOb de spinodale lijn voor, cOd de doorsnede van het raakvlak in O met het oppervlak. OY is de raaklijn in het keerpunt O dezer doorsnede en tevens de assenrichting.

Wij nemen nu OP tot X- en OY tot Y-as, zoodat $q=0$, $c_2=0$ en $c_3=0$. De vergelijking der raakkromme wordt dan:

$$2c_1px + (3d_1p - c_1)x^2 + 2d_2pxy + d_3py^2 + \ldots + 0$$

of:

$$2c_1x + d_3y^2 = 0 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (7)$$

De raakkromme raakt dus in O de lijn OY. De loop van de raakkromme in de nabijheid van haar snijpunt met de spinodale lijn is dus onafhankelijk van de ligging van den top P van den kegel.

Men kan deze eigenschap ook zóó uitdrukken: alle door een punt O der spinodale lijn gaande verzadigingslijnen raken elkaar in dit punt O.

Wij hebben in fig. 1 de kromme cOd zóó geteekend dat de raaklijn OY de spinodale lijn in O snijdt. Dat dit in het algemeen het geval is blijkt uit het volgende.

De vergelijking der spinodale lijn is:

$$\frac{\partial^2 z}{\partial x^2} \cdot \frac{\partial^2 z}{\partial y^2} - \left(\frac{\partial^2 z}{\partial x \partial y}\right)^2 = 0 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (8)$$

Berekent men nu uit (1), na daarin $c_2=0$ en $c_3=0$ gesteld te hebben, de waarden van $\frac{\partial^2 z}{\partial x^2}$, $\frac{\partial^2 z}{\partial y^2}$ en $\frac{\partial^2 z}{\partial x \partial y}$, dan vindt men voor (8):

$$(2c_1 + 6d_1x + 2d_2y + \ldots)(2d_3x + 6d_4y + \ldots) - (2d_2x + 2d_3y + \ldots)^2 = 0.$$

Daar c_1 niet nul is, zoo volgt bij eerste benadering voor de vergelijking der spinodale lijn:

$$2d_3x + 6d_4y = 0 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (9)$$

Hieruit volgt dus dat de raaklijn in O aan de spinodale lijn aOb met de lijn OY een hoek maakt, tenzij $d_4=0$.

Is echter $d_4=0$ dan volgt uit (9) dat de raaklijn in O aan de spinodale lijn langs de lijn OY valt. Daar dan tegelijker tijd

$$c_2=0,\ c_3=0 \text{ en } d_4=0$$

zijn, is het beschouwde punt O een plooipunt [1]. Dus: alleen in een

[1] D. J. Korteweg. Arch. Néerl. (I) 24 60 (1891).

plooipunt kunnen de spinodale lijn en de raakkromme van een kegel elkaar raken.

$II_{A.\alpha}$. Het punt O is een plooipunt.

Daar $c_2 = 0$, $c_3 = 0$ en $d_4 = 0$ is [1]), zoo wordt de vergelijking der raakkromme:

$$2c_1 x + d_3 y^2 + \ldots = 0 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (10)$$

Alle raakkrommen, die door het plooipunt gaan, raken elkaar dus aldaar en hunne kromming is onafhankelijk van den afstand van den top P van den kegel tot het plooipunt.

Dat deze kromming ook onafhankelijk is van de richting der lijn OP en derhalve geheel onafhankelijk van de ligging van P zal spoedig blijken.

Uit (8) volgt voor de vergelijking der spinodale lijn:

$$(2c_1 + 6d_1 x + 2d_2 y + ..)(2d_3 x + 2e_3 x^2 + 6e_4 xy + 12e_5 y^2 + ..) -$$
$$- (2d_2 x + 2d_3 y + 3e_2 x^2 + 4e_3 xy + 3e_4 y^2 + ..)^2 = 0$$

of bij de eerste benadering voor de vergelijking dier lijn in de nabijheid van het plooipunt:

$$4c_1 d_3 x + (24c_1 e_5 - 4d_3^2) y^2 = 0 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (11)$$

De vergelijking der binodale lijn in de nabijheid van het punt O is [1]):

$$d_3 x + 2e_5 y^2 = 0 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (12)$$

Wij schrijven nu (10), (11) en (12) zoo, dat de coëfficient van x voor deze drie dezelfde is; wij vinden dan:

$$\text{voor de raakkromme:} \quad 2c_1 d_3 x + d_3^2 y^2 = 0 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (13)$$
$$\text{,, ,, spinodale lijn:} \quad 2c_1 d_3 x + 2(6c_1 e_5 - d_3^2) y^2 = 0 \quad . \quad (14)$$
$$\text{,, ,, binodale lijn:} \quad 2c_1 d_3 x + 4c_1 e_5 y^2 = 0 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (15)$$

Wij bepalen ons nu, omdat alleen dit voor realisatie vatbaar is, tot een plooipunt van de eerste soort [2]), zoodat:

$$4c_1 e_5 - d_3^2 > 0 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (16)$$

dus ook $c_1 e_5 > 0$ en $6c_1 e_5 - d_3^2 > 0$.

Hieruit volgt dus dadelijk dat de raakkromme, de spinodale lijn en de binodale lijn in de nabijheid van het plooipunt in dezelfde richting gekromd zijn.

Uit (16) kan men afleiden:

$$2(6c_1 e_5 - d_3^2) > 4c_1 e_5 > d_3^2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (17)$$

Noemt men de kromtestralen van de spinodale, de binodale en de raakkromme R_s, R_b en R_r dan volgt uit (13), (14) en (15):

$$\left. R_s = \frac{c_1 d_3}{(12c_1 e_5 - 2d_3^2) \sin\theta} \quad R_b = \frac{c_1 d_3}{4c_1 e_5 \sin\theta} \quad R_r = \frac{c_1 d_3}{d_3^2 \sin\theta} \right\} . \quad (18)$$

---

[1]) D. J. Korteweg. l.c. 63 (1891).

[2]) D. J. Korteweg. l.c. 61 (1891).

waarin θ den hoek voorstelt tusschen de lijn OP en de raaklijn in het plooipunt aan de binodale lijn.

In verband met (17) volgt hieruit dat de spinodale lijn den kleinsten en de raakkromme den grootsten kromtestraal heeft.

Uit (18) kan men verder de betrekking afleiden:

$$\frac{2}{R_r} = \frac{3}{R_b} - \frac{1}{R_s} \quad \ldots \ldots \ldots \quad (18^a)$$

Uit deze betrekking blijkt nu, dat R_r *ook* onafhankelijk is van de richting der lijn OP; immers R_b en R_s zijn grootheden, die uitsluitend van de gedaante van het oppervlak bij het punt O afhangen.

Voert men in plaats van de kromtestralen R de krommingen K in, dan is:

$$2K_r = 3K_b - K_s \quad \ldots \ldots \ldots \quad (18^b)$$

De raakkromme heeft overigens in de buurt van het plooipunt niets bijzonders, behalve dat haar verloop daar in hooge mate onafhankelijk is van de ligging van den top P van den kegel, mits deze top niet te dicht bij het plooipunt ligge of niet te dicht bij de raaklijn aan de spinodale lijn in het plooipunt.

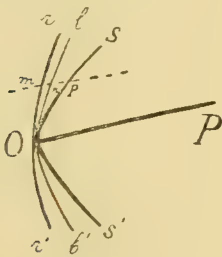


Fig. 2.

In fig. 2 stelt sOs' de spinodale, bOb' de binodale lijn en rOr' de raakkromme van den kegel P of met andere woorden, de verzadigingslijn van de vaste stof P voor. Zooals uit de krommingen (18^a en 18^b) dezer drie lijnen volgt, moeten deze ten opzichte van elkaar eene ligging hebben als in fig. 2.

Trekt men in deze figuur eene lijn mnp evenwijdig aan en in de nabijheid van OP, dan moet $np = 2mn$ zijn. Berekent men nl. x_r, x_s en x_b uit (13), (14) en (15) dan volgt voor eene zelfde waarde van y:

$$2\,(x_b - x_r) = x_s - x_b\,.$$

Voor zoover de binodale lijn in fig. 2 geteekend is zijn de door haar voorgestelde geconjugeerde vloeistofparen metastabiel; zij vallen alle uit elkaar in de vaste stof P en eene oplossing der verzadigingslijn rOr'.

In fig. 3 ligt het punt P aan de andere zijde van de raaklijn in O als in fig. 2. rOr' is de verzadigingslijn, bOb' de binodale; de spinodale lijn is niet geteekend.

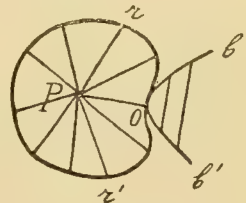


Fig. 3.

De verzadigingslijn moet, zooals in de figuur ook geteekend is, in de buurt van het plooipunt O in dezelfde richting gekromd zijn als de binodale lijn. In haar verder verloop kun-

nen natuurlijk een of meer inflexiepunten optreden. Is P b.v. eene ternaire vaste stof, zoodat de verzadigingslijn eene het punt P omsluitende kromme is, dan moeten ten minste twee buigpunten optreden, zooals in fig. 3 ook aangenomen is.

Verandert men nu de temperatuur of den druk dan verandert het ζ-vlak zijn ligging en vorm; het punt P rijst of daalt. De binodale lijn en de verzadigingslijn veranderen nu natuurlijk tevens hun vorm.

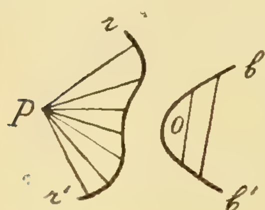


Fig. 4.

Wij denken ons nu temperatuur of druk een weinig in zóódanige richting veranderd, dat de beide krommen van fig. 3 van elkaar af schuiven. Men krijgt dan fig. 4, waarin de verzadigingslijn rr' slechts ten deele geteekend is. Het is nu duidelijk dat deze nu nog eveneens twee buigpunten moet vertoonen. Als beide krommen nog verder van elkaar afschuiven dan kunnen beide buigpunten natuurlijk verdwijnen,

Verandert men de temperatuur of den druk in tegenovergestelde richting, dan schuiven de beide krommen der Fig. 3 een weinig door elkaar heen. Men krijgt dan fig. 5, waarin $baa'b'$ de binodale en $raa'r'$ de verzadigingslijn van P voorstelt.

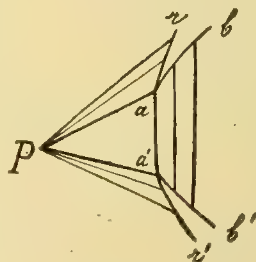


Fig. 5.

Op het niet geteekende stuk aa' van de binodale lijn ligt het plooipunt; het stuk aa' van de verzadigingslijn ligt tusschen het stuk aa' van de binodale lijn en de rechte lijn aa'. De verzadigingslijn van P is slechts ten deele geteekend.

Zoolang a en a' slechts dicht genoeg bij elkaar liggen moeten ar en $a'r'$ liggen als in fig. 5; zij moeten nl. van a en a' uit naar dien kant van de lijn aa' loopen, waar zich het stabiele gedeelte der binodale lijn bevindt. In hun verderen loop kunnen ar en $a'r'$ de verlengde lijn aa' natuurlijk snijden.

Men heeft thans behalve eene reeks van met P verzadigde oplossingen (ar en $a'r'$) en eene reeks geconjugeerde oplossingen (ab en $a'b'$) ook een met vaste P verzadigd gekonjugeerd vloeistofpaar $L_a + L_{a'}$.

Daar de weggelaten stukken aa' der binodale en der verzadigingslijn binnen den driephasendriehoek Paa' liggen, zoo ontmengen zich de door hen voorgestelde vloeistoffen in $P + L_a + L_{a'}$.

Voorbeelden van verzadigingslijnen met twee buigpunten, waartusschen eene kromming in dezelfde richting als de binodale lijn,

vindt men b.v. in het stelsel [1]): water-$AgNO_3$-barnsteenzuurnitril.

Bij ± 11° raakt de verzadigingslijn van het $2C_2H_4(CN)_2 . AgNO_3 . H_2O$ de binodale lijn in haar plooipunt en treden, zooals in fig. 3, twee buigpunten op.

Bij temperatuursverhooging schuiven beide lijnen van elkaar af; de bij 12°, 20° en 25° experimenteel bepaalde verzadigingslijnen vertoonen duidelijk het type van fig. 4.

Verlaagt men de temperatuur tot beneden 11° dan vertoonen de isothermen in de nabijheid van den driephasendriehoek een vorm als in fig. 5. Er zijn ook verzadigingslijnen bekend, die over hun geheel verloop hun holle zijde naar het plooipunt der binodale lijn keeren; zij hebben een vorm als rr' in fig. 6.

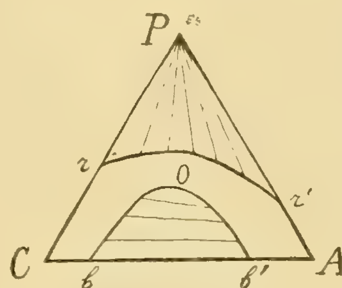


Fig. 6.

In het stelsel [2]): water (C)—aether (A)—malonzuur (P) is eene dergelijke verzadigingslijn en binodale lijn bij 15° bepaald.

In het stelsel [3]): water (C)—barnsteenzuurnitril (A)—benzoëzuur (P) vindt men boven 51° eveneens isothermen als in fig. 6. Bij temperatuursverlaging naderen de beide krommen van fig. 6 elkaar; bij 51° raakt de verzadigingslijn rr' van het benzoëzuur de binodale lijn in haar plooipunt O. Bij nog lagere temperaturen treedt een driephasendriehoek op en vertoonen de isothermen in de nabijheid van dien driehoek een vorm als in fig. 5.

Ook in de stelsels: water-phenol-alkali treden verzadigingslijnen op van het type als in fig. 4.

IIb. De lijn OP valt in de asseninrichting der parabool.

Wij nemen OP tot Y-as, dan is $p = 0$, $c_2 = 0$ en $c_3 = 0$. De vergelijking der raakkromme wordt dan:

$$(d_2q - c_1)x^2 + 2d_3qxy + 3d_4qy^2 + \ldots = 0 \quad . \quad . \quad . \quad (19)$$

De raakkromme vertoont dus in het punt O een dubbelpunt; zij bestaat dan, zooals in fig. 8 geteekend is, uit 2 elkaar doorsnijdende takken rad en $r'ab$.

Door een parameterverandering (op het ζ-vlak komen hiervoor

---

1) W. Middelberg. Z. f. Phys. Chem. **43**. 305 (1903).

2) E. A. Klobbie. Z. f. Phys. Chem. **24**. 625.

3) F. A. H. Schreinemakers. Z. f. Phys. Chem. **26**. 249 (1898).

druk en temperatuur in aanmerking) ontstaan uit fig. 8 de fig. 7 en 9; fig. 8 is dus de overgangsvorm tusschen de fig. 7 en 9.

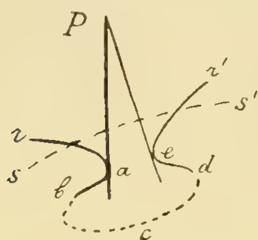


Fig. 7.

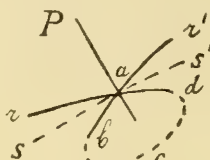


Fig. 8.

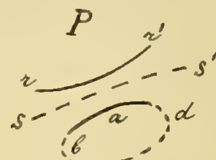


Fig. 9.

In fig. 7 stelt ss' de spinodale lijn voor; rab en $r'ed$ zijn twee takken der raakkromme, die in a en e eene door het punt P gaande raaklijn hebben. In deze punten a en e hebben wij dus het sub I_B behandelde geval; a en e liggen dus beide op het hyperbolisch gekromde gebied van het oppervlak.

Vervolgt men de takken ab en ed, dan kunnen deze natuurlijk in elkaar overgaan [1]; in fig. 7 is deze voortzetting door de gestippelde kromme bcd voorgesteld.

In fig. 9 bestaat de raakkromme uit de 2 takken rr' en $abcd$, die door de spinodale lijn ss' van elkander gescheiden zijn [2].

Vergelijking (19) kan echter ook een geïsoleerd punt voorstellen; de raakkromme bestaat dan uit een enkel, op de spinodale lijn gelegen, geïsoleerd punt. Bij eene kleine parameterverandering verdwijnt dan dit punt of er ontstaat eene gesloten raakkromme.

Omgekeerd kan de gesloten raakkromme $abcd$ der fig. 9 zich dus samentrekken om in een punt der spinodale lijn te verdwijnen.

Om te onderzoeken of de raakkromme ook andere dubbelpunten of geïsoleerde punten (in gewone niet kegelvormige punten) kan bezitten, leggen wij de Y-as langs OP. Dit is natuurlijk altijd mogelijk en dan is $p = 0$.

Uit (2) volgt nu als voorwaarde voor een dubbelpunt $c_2 q = 0$ en $2\, c_3 q = 0$.

Wij vinden dus:

$$c_2 = 0 \quad c_3 = 0 \quad \text{en dus ook} \quad c_1\, c_3 - \frac{1}{4}\, c^2{}_2 = 0.$$

Dit is juist de voorwaarde voor het ontstaan van het geval II_B. Men vindt dus de dubbelpunten en geïsoleerde punten alleen in het geval II_B, behalve natuurlijk in de osculatiepunten, die als een

[1]) Vergelijk F. A. H. Schreinemakers. Z. f. Phys. Chem. **22**. 532 (1897).
[2]) Vergelijk F. A. H. Schreinemakers. Z. f. Phys. Chem. **22** 531 (1897)

bijzonder geval ervan kunnen worden beschouwd, waarbij ook $c_1 = 0$.

Men kan dus zeggen:

„Dubbelpunten en geïsoleerde punten van de raakkromme liggen altijd op de spinodale lijn."

Een uitzondering zou alleen aanwezig zijn indien het punt P op het oppervlak zelf viel; dan zou natuurlijk steeds daar ter plaatse een geïsoleerd punt of dubbelpunt optreden; wat wij hier echter buiten bespreking laten.

$II_{B\alpha}$. Het punt O is een plooipunt.

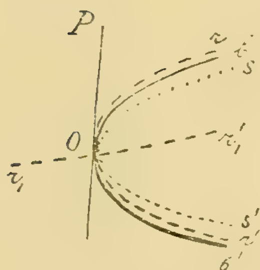


Fig. 10.

Wij nemen (Fig. 10) OP tot Y-as, zoodat, behalve $p = 0$, $c_2 = 0$ en $c_3 = 0$, thans ook nog $d_4 = 0$ [1]).

Uit (19) volgt nu dat het plooipunt een dubbelpunt der raakkromme is en tevens dat de lijn OP zelf een der raaklijnen is. Om deze raakkromme verder te onderzoeken schrijven wij (2) (na daarin $p = 0$, $c_2 = 0$, $c_3 = 0$ en $d_4 = 0$ gesteld te hebben) in den vorm:

$$Ax^2 + Bxy + Cx^3 + Dx^2y + Exy^3 + Fy^3 + \ldots = 0. \quad . \quad (20)$$

Om hieraan te voldoen door

$$x = ky^2$$

moet men hebben $Bk + F = 0$. Hieruit volgt nu, daar $B = 2\,d_3q$ en $F = 4\,qe_5$:

$$x = -\frac{2e_5}{d_3}\,y^2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (21)$$

dus vergelijking (12), die de binodale lijn in de nabijheid van het plooipunt voorstelt.

De raakkromme valt dus in de nabijheid van het plooipunt met de binodale lijn samen.

Dit samenvallen geldt, zooals natuurlijk is en uit het volgende nog nader blijkt, niet meer voor de hoogere termen.

Wij stellen nl.:

$$x = ky^2 + my^3$$

en substitueeren deze waarde in (20). Zooals dadelijk zal blijken moeten wij in (20) dan ook nog den term y^4 opnemen. Wij schrijven daarvoor Gy^4.

[1]) D. J, KORTEWEG. Arch. Néerl. (I). **24** 61. (1891).

Wij vinden nu:

$$(Bk + F)y^3 + (Ak^2 + Bm + Ek + G)\, y^4 + \ldots = 0.$$

Hieruit volgt:

$$m = -\frac{Ak^2 + Ek + G}{B} \quad \ldots \ldots \quad (22)$$

Nu volgt uit (2): $A = d_2 q - c_1$, $B = 2d_3 q$, $E = 3e_4 q - 2d_3$. Berekent men den coëfficient G van y^4 in (2) dan vindt men:

$$G = (f_5 p + 5 f_6 q - 3 e_5)$$

dus hier, daar $p = 0$:

$$G = 5 f_6 q - 3 e_5.$$

Wij vinden dus, als wij voor de raakkromme $m = m_r$ stellen:

$$m_r = \frac{(c_1 - d_2 q)\dfrac{4e_5^2}{d_3^2} + (-2d_3 + 3e_4 q)\dfrac{2e_5}{d_3} + 3e_5 - 5 f_6 q}{2\, d_3\, q} \quad . \quad (23)$$

Voor den tweeden term $m_b y^3$ der binodale lijn vindt men:[1]

$$m_b = \frac{2\,(e_4 e_5 - d_3 f_6)}{d_3^2} \quad \ldots \ldots \quad (24)$$

zoodat de raakkromme en de binodale lijn in den term y^3 verschillen.

Wij schrijven nu:

$$x_r = ky^2 + m_r y^3 + \ldots$$
$$x_b = ky^2 + m_b y^3 + \ldots$$

waaruit volgt:

$$x_r - x_b = (m_r - m_b)\, y^3 + \ldots \ldots \ldots \quad (25)$$

Uit (25) blijkt dat de binodale lijn bOb' en de raakkromme rOr' ten opzichte van elkaar eene ligging moeten hebben als in fig. 10. In deze figuur is het stuk rO der raakkromme buiten, het stuk $r'O$ binnen de binodale lijn geteekend.

Berekent men, met behulp van (23) en (24) $m_r - m_b$ dan ziet men dat het teeken van dit verschil afhangt van q, dus van de ligging van P. Het kan dus ook zijn dat voor hetzelfde oppervlak rO binnen en $r'O$ buiten de binodale lijn ligt.

De raakkromme:

$$x = -\frac{2e^5}{d_3} y^2 + \ldots$$

en de spinodale lijn (11):

$$x = -\frac{6\, c_1 e_5 - d_3^2}{c_1 d_3} y^2 + \ldots$$

verschillen reeds in den coëfficient van y^2. Derhalve zal voor een

---

[1]) D. J. Korteweg, l.c. 69, 70.

plooipunt eerste soort de raakkromme steeds als in fig. 10 evenals de binodale lijn aan den buitenkant der spinodale lijn vallen.

Zooals wij hierboven reeds gezien hebben bestaat de raakkromme uit twee zich in het plooipunt doorsnijdende takken; de eene is de boven besproken tak rOr', de andere de tak r_1Or_1'.

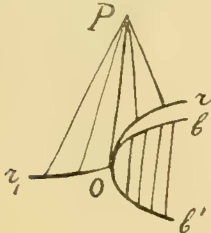


Fig. 11.

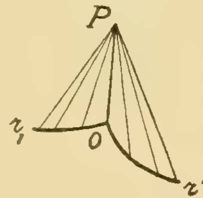


Fig. 12.

Beperkt men zich in fig. 10 tot dat gedeelte der lijnen, dat stabiele toestanden voorstelt, dan krijgt men fig. 11. Ook het in fig. 12 geteekende geval kan zich natuurlijk voordoen, zoo dat ook de binodale lijn, daar zij binnen den sector POr' ligt, wegvalt.

Het eigenaardige in beide gevallen is dat het stabiele gedeelte der verzadigingslijn van P, ofschoon zij eene ononderbrokene reeks van oplossingen voorstelt, toch eene discontinuiteit vertoont. Deze treedt op in de met vaste P verzadigde kritische oplossing.

III. Het punt O is osculatiepunt.

Daar in een osculatiepunt $c_1 = 0$, $c_2 = 0$ en $c_3 = 0$, zoo volgt uit (2) voor de vergelijking der raakkromme:

$$(3d_1p + d_2q)\,x^2 + (2d_2p + 2d_3q)\,xy + (d_2p + 3d_4q)\,y^2 + \ldots = 0$$

of als men de X-as langs OP legt:

$$3d_1x^2 + 2d_2xy + d_3y^2 + \ldots = 0 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (26)$$

De raakkromme bestaat dus òf uit een geïsoleerd punt òf zij vertoont in O een dubbelpunt. Uit (26) blijkt dat de richtingen der beide raaklijnen onafhankelijk zijn van den afstand van het punt P tot het punt O; zij hangen alleen af van de richting der lijn OP.

De bovengenoemde eigenschap, dat de raakkromme en de binodale lijn in de nabijheid van het plooipunt in dezelfde richting gekromd zijn ($II_{A.2}$) deed het vermoeden rijzen, dat dit ook het geval zou zijn met een tweeden tak der binodale lijn, indien er zulk een door het plooipunt mocht gaan [1]).

[1]) Verg. het opstel van KUENEN, p. 424 dezer Verslagen.

Dit vermoeden kan op de volgende wijze tot zekerheid worden gebracht en tevens aangetoond dat ook de kromming van zulk een tak volkomen overeenstemt met die van de raakkrommen, die door het plooipunt gaan.

Fig. 13.

Wij nemen daartoe weer als Y-as de raaklijn aan de spinodale en binodale lijn van het plooipunt O_1 (fig. 13); de X-as leggen wij langs de konjugatielijn O_1O_2 en stellen $O_1O_2 = p$.

Het raakvlak in een punt x_1, y_1, z_1 in de nabijheid van O_1 is:

$$Z - z_1 = (X - x_1)\frac{\partial z_1}{\partial x_1} + (Y - y_1)\frac{\partial z_1}{\partial y_1}$$

dat in een punt x_2, y_2, z_2 in de nabijheid van O_2 is:

$$Z - z_2 = (X - x_2)\frac{\partial z_2}{\partial x_2} + (Y - y_2)\frac{\partial z_2}{\partial y_2}$$

De voorwaarden dat x_1, y_1, z_1 en x_2, y_2, z_2 geconjugeerde punten zijn, worden dus:

$$\frac{\partial z_1}{\partial x_1} = \frac{\partial z_2}{\partial x_2} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (27)$$

$$\frac{\partial z_1}{\partial y_1} = \frac{\partial z_2}{\partial y_2} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (28)$$

$$x_1\frac{\partial z_1}{\partial x_1} + y_1\frac{\partial z_1}{\partial y_1} - z_1 = x_2\frac{\partial z_2}{\partial x_2} + y_2\frac{\partial z_2}{\partial y_2} - z_2 \quad . \quad . \quad . \quad (29)$$

In gevolge de keuze der Y-as hebben wij:

$$z_1 = c_1x_1^2 + d_1x_1^3 + d_2x_1^2y_1 + d_3x_1y_1^2 + e_1x_1^4 + \ldots$$

Stelt men $x_2 = p + \xi_2$, zoodat ξ_2 eene kleine grootheid is, dan heeft men:

$$z_2 = c'_1\xi_2^2 + c'_2\xi_2y_2 + c'_3y_2^2 + \ldots\ldots$$

Wij schrijven de vergelijkingen (27) (28) en (29) nu uit; wij laten daarbij echter dadelijk de termen weg die ten opzichte van de reeds neergeschrevene zeker klein zijn, afgezien van welke orde $x_1\,y_1$ ξ_2 en y_2 ten opzichte van elkaar zullen blijken te zijn. Wij vinden dan;

$$2c_1x_1 + d_3y_1^2 + \ldots = 2c'_1\xi_2 + c'_2y_2 + \ldots \quad . \quad . \quad . \quad (27)'$$

$$d_2x_1^2 + 2d_3x_1y_1 + 4e_5y_1^3 + \ldots = c'_2\xi_2 + 2c'_3y_2 + \ldots \quad . \quad (28)'$$

$$c_1x_1^2 + 2d_3x_1y_1^2 + 3e_5y_1^4 + \ldots = 2pc'_1\xi_2 + pc'_2y_2 + \ldots \quad . \quad (29)'$$

Lost men uit (27)′ en (28)′ bij eerste benadering ξ_2 en y_2 op dan vindt men:

$$\xi_2 = \alpha x_1 + \beta y_1^2 \text{ en } y_2 = \alpha' x_1 + \beta' y_1^2$$

waarin α, β, α' en β' bepaalde waarden hebben.

Hieruit volgt nu dat ξ_2 en y_2 van dezelfde orde van hoegrootheid zullen zijn als x_1 en y_1^2, als namelijk deze beide in orde overeenstemmen. Zijn daarentegen x_1 en y_1^2 van verschillende orde, dan moeten ξ_2 en y_2 van de laagste orde zijn als een van beide (nl. x_1 of y_1^2).

Uit (29)′ volgt echter dat $2pc'_1\xi_2 + pc'_2 y_2$ en dus ook $2c'_1\xi_2 + c'_2 y_2$ van hoogere orde zijn dan x_1 of y_1^2 of beiden; derhalve mag uit (27)′ bij eerste benadering besloten worden tot:

$$2c_1 x_1 + d_3 y_1^2 = 0 \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (30)$$

De vergelijking van den tak bO_1b' der binodale lijn (fig. 13) wordt dus bij eerste benadering door (30) voorgesteld. Deze vergelijking (30) stemt echter volkomen overeen met (10), die eene raakkromme voorstelt, die de binodale lijn aO_1a' (fig. 13) in het plooipunt raakt.

Geheel op overeenkomstige wijze als in $II_{A.\alpha}$ kunnen wij nu afleiden:

„een door een plooipunt gaande bijkomstige tak eener binodale „lijn is in dit plooipunt steeds in dezelfde richting gekromd als de „binodale lijn, waartoe het plooipunt behoort."

Tusschen de kromtestralen R_b, R'_b en R bestaat natuurlijk eveneens de betrekking:

$$\frac{2}{R'_b} = \frac{3}{R_b} - \frac{1}{R_s}$$

waarin R_b de kromtestraal der binodale lijn, waartoe het plooipunt behoort en R'_b de kromtestraal van den door het plooipunt gaanden bijkomstigen tak der binodale lijn voorstelt.

Wij substitueeren nu in (28)′ en (29)′:

$$x_1 = -\frac{d_3}{2c_1} y_1^2$$

wij krijgen dan:

$$c'_2 \xi_2 + 2 c'_3 y_2 = \frac{4 c_1 e_5 - d_3^2}{c_1} y_1^3 + \dots \quad . \; . \; . \quad (31)$$

$$2 c'_1 \xi_2 + c'_2 y_2 = \frac{3 (4 c_1 e_5 - d_3^2)}{4p c_1} y_1^4 + \dots \quad . \; . \quad (32)$$

Hieruit volgt nu:

$$(c'_2 \xi_2 + 2 c'_3 y_2)^4 = \alpha (2 c'_1 \xi_2 + c'_2 y_2)^3 \quad . \; . \; . \; . \quad (33)$$

waarin:

$$\alpha = \frac{64}{27} \cdot \frac{4 c_1 e_5 - d_3^3}{c_1} \cdot p^3.$$

De vergelijking (33) stelt bij benadering de kromme $c\ O_2\ c'$ (fig. 13)

voor; haar raaklijn in het punt O_2 is bepaald door:

$$2\, c'_1\, \xi_2 + c'_2\, y_2 = 0. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (34)$$

De door (34) bepaalde lijn is eene met de X-as geconjugeerde middellijn der indikatrix in O_2; wij vinden dus dat de raaklijn in O_2 en de konjugatielijn $O_1\, O_2$ gekonjugeerde middellijnen der indidatrix in O_2 zijn. Deze eigenschap is echter reeds lang bekend [1]).

Wij nemen nu die raaklijn in O_2 tot nieuwe Y-as, terwijl wij de lijn $O_1\, O_2$ als de X-as behouden.

Vergelijking (33) verandert nu in:

$$(\lambda X + \mu Y)^4 = \nu X^3$$

waarin λ, μ en ν bepaalde waarden hebben. Hieruit volgt als eerste benadering der binodale lijn in de nabijheid van het punt O_2:

$$\mu^4 Y^4 = \nu X^3$$

of

$$Y^4 = KX^3 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (35)$$

Berekent men den kromtestraal in het punt O_2 dan vindt men dat deze nul is. De tak cO_2c' der binodale lijn heeft dus in het punt O_2 eene eenigszins hoekige gedaante, zonder dat er echter nog een eigenlijk hoekpunt ontstaat.



Fig. 14.

Deze gedaante is trouwens de voorbereiding tot den welbekenden en in fig. 14 voorgestelden vorm die bij O_2 ontstaat, wanneer de geconjugeerde tak bO_1b' in fig. 13 de plooi aO_1a' begint te doorsnijden.

Voorts blijkt nog uit de omstandigheid dat ξ_2 en y_2 in de nabijheid der punten O_1 en O_2 van dezelfde grootteorde zijn als $y_1^{\,3}$ en dus veel kleiner dan y_1 zijn, dat de connode O_1 zich aldaar veel sneller verplaatsen zal dan de connode O_2.

Sterrenkunde. — De Heer J. C. Kapteyn biedt eene mededeeling aan: *„De Melkweg en de Sterstroomen"*.

In eene voordracht in den maand April gehouden voor het Natuur- en Geneeskundig Congres werd o.a het resultaat bereikt dat „bij overgang van de sterren van den spektraaltypus B [2]) (Helium-sterren) tot die van den typus A (Sirius-sterren) en van deze tot die van den typus G (zonnesterren) geleidelijk de stroomrichting verandert.

1) D. J. Korteweg. l. c. pg. 299.

2) In het volgende zijn de spektraaltypen aangegeven met de notatie van Harvard-college observatory.

Ook de stroomsnelheid werd verschillend gevonden. Dit laatste resultaat vooral was echter, wegens gebrek aan materiaal, nog hoogst onzeker. In dezen zomer kon, deels door de publicatie van CAMPBELL's radieele snelheden van B sterren [1]), deels door (nog niet gepubliceerde) waarnemingen op Mount Wilson, die onzekerheid belangrijk worden verminderd.

Hoewel die vermeerdering van bouwstoffen nog maar een klein deel representeert van hetgeen dringend wenschelijk moet worden geacht, zoo schijnt toch reeds zooveel te zijn gewonnen, dat men nu reeds, met groote waarschijnlijkheid, mag besluiten dat: niet alleen de richting maar ook de snelheid der twee groote stroomen bij overgang van de sterren van den typus B tot die van den typus A en vervolgens tot die van het spektrum G, *geleidelijk* verandert.

In deze omstandigheden zal het, hoop ik, niet al te voorbarig schijnen, indien daaruit een gevolgtrekking wordt gemaakt, die in mijne April-voordracht nog niet is medegedeeld.

Waar hier gesproken wordt over stroomrichting en stroomsnelheid wordt, tenzij het tegendeel uitdrukkelijk wordt vermeld, bedoeld richting en snelheid ten opzichte van ons zonnestelsel. Is nu echter de beweging van verschillende klassen van sterren verschillend ten opzichte van ons zonnestelsel, zoo moet ook de absolute beweging verschillend zijn.

Hoe hebben we ons dit voor te stellen?

Moeten we ons denken dat werkelijk in plaats van twee sterrenwolken die we ons tot nog toe gedacht hebben, er *zes* zijn — ik bepaal me tot de drie werkelijk onderzochte spektraalklassen — waarvan er drie blijvend in na aan elkaar gelegen richtingen loopen, drie op weinig na in éénzelfde andere richting? Van welke eerste drie wolken dan er één slechts B sterren, de tweede slechts A sterren, de derde slechts G sterren bevat, terwijl voor het tweede stel van drie hetzelfde geldt? Zes geheel van elkaar onafhankelijke stroomen tusschen wier snelheden, relatieven rijkdom en bedrag der peculiaire snelheden [2]) verschillen bestaan die geleidelijk met den ouderdom der sterren verloopen.

Dit alles aan te nemen schijnt haast niet mogelijk. Oneindig eenvoudiger schijnt het te veronderstellen, zooals ik dat reeds deed in mijn bovengenoemde voordracht, dat er oorspronkelijk maar twee sterrewolken geweest zijn, maar dat met den tijd de stroomrichting en de stroomsnelheid ietwat verandert, op zoodanige wijze dat de

---

1) LICK Bulletin N°. 195.

2) Zie de boven aangehaalde voordracht voor het Natuur- en Geneeskundig Congres in 1911.

oudste sterren het meest, de jongste sterren het minst, maar alle toch min of meer, van de oorspronkelijke richting en snelheid zijn gaan afwijken. Ik trachtte ook aan te geven hoe men zich denken kan dat die veranderingen van beweging zijn tot stand gekomen.

Ik wensch op die verklaring niet opnieuw in te gaan; ik wensch er nu alleen op te wijzen, hoe, tenzij we den zooeven geschetsten toestand van de zes blijvende stroomen willen aannemen, wij er toe gedwongen worden te erkenen dat de stof die oorspronkelijk elk der twee groote sterrewolken samenstelde, *zich uitbreidt.*

Voor de kennis van de nadere bijzonderheden dezer uitbreiding is het noodig de elementen der twee stroomen voor de sterren van verschillend spektrum te kennen.

De meest betrouwbare waarden voor deze elementen die ik tot nog toe gevonden heb zijn de volgende;

Apparente vertices (convergenten) en stroomsnelheden.

	Str. I.				Str. II.			
Spectr.	α_1	δ_1	β_1	v_1	α_2	δ_2	β_2	v_2
	u. m.			kil	u. m.			kil
G [1])	6 3	−14°6	−14·9	32·6	19 11	−64·1	−27°6	18·4
A [2])	6 22	−18·8	−12·6	26·2	19 11	−47·4	−24·5	24·7
B	6 20	−31·3	−17·9	22·0	18 0?	−38·?	− 9·?	?

Hierin zijn de galaktische breedten en de snelheden ten opzichte van de zon voor de twee stroomen respectievelijk met de letters β_1 v_1 en β_2 v_2 aangeduid.

De zekerheid dezer elementen is zeer verschillend en over het geheel nog zeer gering. De meest betrouwbare zijn die voor de G en B-sterren van stroom I. Voor den tweeden stroom der B-sterren, waarvan nog maar enkele leden bekend zijn, is de ligging van het vertex bijzonder onzeker, de stroomsnelheid feitelijk geheel onbekend.

Om de bewegingsverandering met den tijd te volgen hebben wij

---

[1]) De getallen op deze rij zijn die van Eddington (Monthl. Not. Nov. 1910). Inderdaad heeft E. te samen behandeld de sterren met de spektra *A F G M K*. De gemiddelde typus is *G* en ik heb daarom E's resultaten als geldig voor dezen typus aangenomen. Voor de snelheden werden E's resultaten in kilometers omgerekend met behulp van Campbells laatste bepaling der zonsnelheid = 19.5 kil. (Lick. Bull. N⁰. 196).

[2]) Eigenlijk *vroege* A-sterren d.i. alleen de spektraalklassen $A_0 A_1 A_2 A_3$.

dus in den tweeden stroom uitsluitend de gegevens voor de G en A-sterren. Voor den eersten stroom zijn de gegevens der A-sterren practisch te verwaarloozen [1]). Reden daarvoor ligt niet alleen in de zooveel grootere onzekerheid van de elementen der A-sterren maar nog meer in het feit dat het bedrag der relatieve snelheid zoowel ten opzichte van de G als ten opzichte van de B-sterren zoo gering is.

Ik leid daarom uit de gegevens alleen het volgende af: [2])

sterren	*stroom*	*Melkw.*	*helling op Melkw.*
G en B	I	12.8 kil.	7°2
G en A	II	8.65 ,,	12.0

Het merkwaardige dezer getallen is dat de hellingen op het vlak van den melkweg zoo gering zijn. Zij zijn inderdaad niet grooter dan de onzekerheden die deze getallen nog aankleven.

Uit vroegere onderzoekingen blijkt dat de twee stroomen der G-sterren ten opzichte van het zwaartepunt aller sterren, zich bewegen volkomen evenwijdig met het vlak van den melkweg. [3]) In mijn eerste onderzoek vond ik nog een helling van twee graden. Eddington vindt in zijn laatste onderzoek, gegrond op den voortreffelijken, kortelings verschenen catalogus van Boss, juist nul graden. Uit de zooeven besproken waarnemingen nu blijkt dat én van de eerste én van de tweede sterrewolk de sterren zich uitbreiden in datzelfde vlak of althans in richtingen slechts weinig daarvan afwijkende.

Het komt mij voor dat wij hier een *vera causa* gevonden hebben voor het ontstaan van den melkweg. Ook al waren oorspronkelijk beide sterrewolken bolvormig geweest, met homogene verdeeling der stof, dan moet in den loop der tijden die stof zich hebben uitgebreid langs en in de nabijheid van een bepaald vlak. Juist in dat vlak vinden wij nu den melkweg.

Behalve dit hebben we althans het begin eener verklaring van de twee volgende feiten:

[1]) Voor de kwestie omtrent de geleidelijkheid der verandering van de elementen met den ouderdom der sterren zijn ze natuurlijk van bijzonder gewicht.

[2]) Voor hen die, niettegenstaande de groote onzekerheid, toch ook de correspondeerende gegevens voor de A-sterren van stroom I zouden wenschen te kennen, dienen de volgende getallen. Ik geef een teeken aan de helling om te doen zien dat de twee relatieve snelheden naar verschillenden kant van het vlak van den melkweg afwijken.

sterren	*stroom*	*rel. snelheid.*	*helling op Melkw.*
G en A	I	7.0 kil.	+ 22°7
A ,, B	I	5.9 ,,	— 10 4

[3]) M.a.w. dat de relatieve snelheid van stroom I en II G-sterren evenwijdig is met den Melkweg.

1°. Dat de melkweg tengevolge der zoo verschillend gerichte eigenbeweging der sterren niet reeds lang verloopen is. Immers de hier besproken uitbreiding der stof gaat ook nu nog door.

2°. Dat het melkwegverschijnsel zich vertoont in *beide* sterstroomen. Wel hebben HALM en HOUGH althans een tijdlang gemeend dat de melkweg met één der beide stroomen samenviel, maar na EDDINGTON's werk is die theorie bezwaarlijk meer houdbaar.

Onze conclusie veronderstelt dat ook voor verder afgelegen sterren geldt wat ons de waarnemingen thans nog maar hebben geleerd omtrent de betrekkelijk nabij gelegen sterren. In aanmerking genomen het betrekkelijk kleine deel van de ruimte omtrent hetwelk wij nog maar gegevens bezitten zal het goed zijn ons besluit niet anders dan als een *voorloopig* besluit op te stellen. Het zal vooreerst, voor de naderbijgelegen sterren op een nog ruimer materiaal moeten worden gegrondvest, en dan worden uitgebreid over sterren op afstanden zoo groot als nog voor onze waarnemingen toegankelijk zijn.

Hoe noodzakelijk een uitbreiding over groote afstanden noodig is blijkt al daaruit, dat reeds nu een geheel andere verklaring van het verschijnsel is gegeven. Bij de opstelling dier verklaring was nog wel het gedrag der *A* sterren niet bekend, maar wel wist men reeds sinds eenigen tijd dat, terwijl alle andere onderzochte sterren het verschijnsel der twee sterstroomingen vertoonen, de Helium sterren alleen praktisch slechts in één enkelen stroom loopen. De beweging van dien stroom komt niet overeen met de beweging van een der twee hoofdstroomen, maar met die van het zwaartepunt dezer twee. HALM heeft hierin aanleiding gevonden het bestaan van drie stroomen aan te nemen [1]). EDDINGTON [2]), deze theorie aanvaardend, stelt zich nu de zaak aldus voor. Het is bekend dat de astronomische eigenbewegingen der Helium sterren klein zijn. Men besluit daaruit dat hun afstand groot moet zijn. Voor de sterren van anderen spektraaltypus, voor welke de twee sterstroomen zijn aangetoond, is de gemiddelde afstand stellig aanzienlijk geringer. Hij komt tot het besluit: ,,De twee sterstroomen omvatten waarschijnlijk minstens een half ,,millioen sterren rondom de zon; het bewijs is niet geleverd dat ,,zij ook nog heerschen in de zeer verwijderde deelen van de ruimte ,,waar de Helium sterren zich bevinden''.

Hij stelt zich voor, dat de Helium sterren bijna volkomen in rust zijn. De stroombeweging welke zij vertoonen wanneer de beweging op onze zon betrokken wordt, is geheel toe te schrijven aan de beweging van het zonnestelsel zelf.

[1]) Monthl. Not. June 1911.

[2]) Observatory Oct 1911.

De theorie heeft veel verleidelijks, vooral ook daarom omdat zij een natuurlijke verklaring geeft van het bovengenoemde feit, dat de beweging der Helium sterren vrijwel samenvalt met die van het zwaartepunt der twee stroomen bij de sterren van anderen spektraaltypus, een feit dat naar de bovengestelde theorie niet zoo eenvoudig verklaarbaar schijnt.

Ik heb om die reden de voorgaande beschouwingen teruggehouden totdat ik eerst gelegenheid zou hebben gehad EDDINGTON's theorie op de proef te stellen. Zulk een proef, die mij vrijwel afdoende schijnt, is mogelijk op de volgende wijze. Uit het materiaal dat ook EDDINGTON voor zijn onderzoek der twee sterstroomen heeft gebruikt nl. de sterren van BOSS' Preliminary Catalogue waaruit de Helium sterren zijn weggelaten, heb ik afgezonderd de sterren wier totaal eigenbeweging ligt tusschen 0″030 en 0″079. De gemiddelde eigenbeweging is gelijk aan die der Helium sterren — 40 percent van het totaal — wier eigenbeweging > 0″030. Er is reden om aan te nemen dat de beide klassen van sterren op tamelijk gelijken afstand staan. Voor deze sterren is nu na te gaan of zij het verschijnsel der sterstroomen nog duidelijk vertoonen of niet. De uitwerking van dit denkbeeld voerde tot de slotsom dat het verschijnsel zich werkelijk vertoont en wel slechts weinig zwakker dan voor het geheel der sterren. Dat het verschijnsel zich *ietwat* zwakker voordoet is wel door den grooteren invloed der waarnemingsfouten verklaarbaar. Een en ander blijkt uit graphische voorstellingen die te uitvoerig zijn voor deze mededeeling.

Het blijkt echter ook uit de volgende samenstelling van de grootheden

$$\Theta = \log \frac{n_1 + n_3}{n_2 + n_4}$$

voor de verschillende deelen van den hemel. Hierin stelt n_1 voor het aantal sterren voor één bepaalde streek van den hemel, wier totaal eigenbeweging met de parallaktische een hoek maakt tusschen 0° en 90°; n_2 hetzelfde tusschen 90° en 180° enz. Ware er slechts één stroom zoo moesten de Θ over den geheelen hemel tamelijk wel gelijk *nul* zijn.

Gevonden werd als volgt. Ter vergelijking is in de voorlaatste kolom bijgevoegd de waarde Θ_E gevonden uit EDDINGTON's getallen voor het geheel der sterren. In de laatste kolom is gegeven de waarde van Θ zooals die door berekening uit zijn theorie der twee stroomen gevonden wordt. Bij de beoordeeling van de grootte der toevallige afwijkingen onzer waarden van die rekening houde men in het oog

dat wij slechts een klein deel, en wel het minst betrouwbare, der gegevens konden gebruiken en verder dat bij onze rekening correcties wegens het niet vlak zijn der bolvormige vierhoeken, zijn verwaarloosd. De poolstreek is slechts gemakshalve weggelaten.

Centra der streken α	δ	α	δ	Θ_x	Θ_z	Θ
0u	+ 50°	en 12u	— 50°	— 0·118	— 0·279	— 0·239
4	+ 50	„ 16	— 50	— ·215	— ·222	— ·150
8	+ 50	„ 20	— 50	— ·010	+ ·059	+ ·099
12	+ 50	„ 0	— 50	+ ·155	+ ·176	+ ·137
16	+ 50	„ 4	— 50	+ ·102	+ ·236	+ ·250
20	+ 50	„ 8	— 50	— ·158	— ·161	— ·175
1u12m	+ 17°	en 13u12m	— 17°	— .062	— .201	— ·226
3 36	+ 17	„ 15 36	— 17	— ·240	— ·266	— ·140
6 0	+ 17	„ 18 0	— 17	— ·027	— ·063	— ·047
8 24	+ 17	„ 20 24	— 17	+ ·150	+ ·142	+ ·146
10 48	+ 17	„ 22 48	— 17	+ ·173	+ ·295	+ ·260
13 12	+ 17	„ 1 12	— 17	+ ·137	+ ·182	+ ·228
15 36	+ 17	„ 3 36	— 17	+ ·119	+ ·077	+ ·056
18 0	+ 17	„ 6 0	— 17	·000	+ ·027	— .004
20 24	+ 17	„ 8 24	— 17	— ·207	— ·087	— ·118
22 48	+ 17	„ 10 48	— 17	— ·058	— ·147	— ·223

Een tweede proef werd gevonden in een reeds oudere samenstelling van *A* sterren. Bij deze werd voor elke streek van den hemel 't materiaal in twee helften verdeeld, het eene met de grootere eigenbewegingen, het andere met de kleinere. In geen geval echter werden eigenbewegingen grooter dan 0″06 in de laatste groep toegelaten. Ook deze groep vertoont de twee stroomen nog met volkomen duidelijkheid.

Het besluit waartoe deze uitkomsten leiden is naar mij voorkomt beslissend.

Het tweestroomstelsel is niet beperkt tot de naaste omgeving van de zon, maar strekt zich althans nog uit over die deelen van de ruimte waarin zich 40 percent der onderzochte Helium-sterren be-

vinden en we hebben dus, naar ik meen, voor het exceptioneele gedrag der Heliumsterren naar een andere verklaring om te zien dan die van EDDINGTON.

Van de HALM'sche theorie, die den 3en stroom niet beperkt tot de zeer ver van de zon verwijderde deelen van de ruimte, wijken onze resultaten in zoover af, dat ze ons leiden, niet tot de voorstelling van drie scherp gescheiden stroomen, maar tot twee stroomstelsels elk bestaande uit een reeks continu in elkaar overgaande stroomen. HALM's 3e stroom, die der Heliumsterren, vormt een der extreme gevallen van ons 1ste stroomstelsel.

Het voornemen bestaat in een uitgebreiden arbeid over de Helium en vroege A sterren, ondernomen door de heeren ADAMS, BABCOCK en mijzelven, om het materiaal, noodig voor de afleiding van meer betrouwbare elementen voor de stroomen van genoemde spectraalklassen, bijeen te brengen en te bewerken.

Ook het hier medegedeelde is als een deel van dien gezamelijken arbeid te beschouwen.

Scheikunde. — De Heer P. VAN ROMBURGH biedt eene mededeeling aan van den Heer F. M. JAEGER: „*Bijdrage tot de kennis der natuurlijke Sulfo-Antimonieten*". I.

(Mede aangeboden door den Heer FRANCHIMONT).

§ 1. Ofschoon 't gedrag van *zwavel* en *antimonium* ten opzichte van elkaar meermalen in verschillende, op zich zelf staande bijzonderheden 't onderwerp van studie is geweest, zoo werd toch eerst voor korten tijd eene meer volledige, doch zeer zonderling geïnterpreteerde onderzoeking van het smeltdiagram bij atmosferischen druk, door PÉLABON[1]) gepubliceerd.

In verband met eene studie omtrent de vormingswijze der natuurlijke sulfoantimonieten, alsmede met het oog op de indertijd door mij gevondene lichtgevoeligheid van het natuurlijke zwavelantimonium[2]), was eene meer nauwkeurige kennis van 't binaire stelsel: zwavel en antimonium, voor mij van veel belang.

Tevens werd tot het eerste doel eveneens het binaire stelsel: zilver + zwavel, alsmede dat van zwavelzilver + zwavelantimonium door mij

[1]) PÉLABON, Ann. de Chim. et Phys. (1909). (8). **17**. 526; Compt. rend. **138**. 277; ibid. **140**. 1389.

[2]) JAEGER, Versl. Kon. Ak. v. Wet. (Eng. Vert.), 1907, 810; Zeits. f. Kryst. u. Min. **44**. 45. (1908).

[3]) GUINCHANT et CHRÉTIEN, Compt. rend. **142**. 709; ibid. **139**. 288; ibid. **138**. 1269.

opnieuw bestudeerd. In het volgende worden kortelijks de verkregen uitkomsten meegedeeld.

De methode voor de bepaling der stolpunten was de gebruikelijke; zij werd toegepast op de wijze, vroeger bij 't systeem: tellurium + zwavel, beschreven. Ter voorkoming van oxydatie werd steeds in eene atmosfeer van zuivere stikstof gearbeid; de totale massa der smelt bedroeg in alle gevallen 20 gram.

Samenstelling der Mengsels.		1e Haltepunt.	Duur in sekonden.	2e Haltepunt.	Duur in sekonden.
in at.proc. *S.*	in gew.proc. *S.*				
0	0	632°	—	—	—
2.5	0.68	628	—	—	—
4	1.09	620	—	—	—
5.4	1.38	618	360″	499°	—
10	2.87	614	340	500	40″
15	4.49	616	370	499	40
20	6.25	616	360	501	80
30	10.25	614	260	509	90
40	15.10	614	280	516	100
50	21.06	610	260	520	140
55.4	24.8	612	240	520	180
59	27.74	537	—	523	80
60	28.58	546	—	—	—
61—63.8	—	543—530	100—60	110	—

Fig. 1. geeft een overzicht dezer resultaten.

§ 2. Hieruit blijkt, dat er éénе verbinding: Sb_2S_3 is, welke stabiel is bij haar smeltpunt, hetwelk bij 546° C. is gelegen. Bij deze temperatuur kan eene geringe dissociatie worden opgemerkt, gelijk reeds Guinchant en Chrétien vermelden[1]). De twee eutektika ter weerszijden, liggen bij 61,3, resp. bij 55 at. proc. zwavel. Boven en

[1]) Niet alleen bij 't Sb_2S_3, maar bij vele andere sulfiden: PbS, Ag_2S, Cu_2S, enz. treedt 't verschijnsel van een onscherp smeltpunt op. (Vergel. o.a. K. Friedrich. Die Metallurgie **5**. 23, 50.) Ongetwijfeld moet de oorzaak daarvan aan eene gedeeltelijke dissociatie en vervluchtiging van *S* worden toegeschreven.

beneden dit zwavelgehalte treedt er eene splitsing der homogene smelten in twee koëxisteerende vloeistoflagen op. Voor de eene

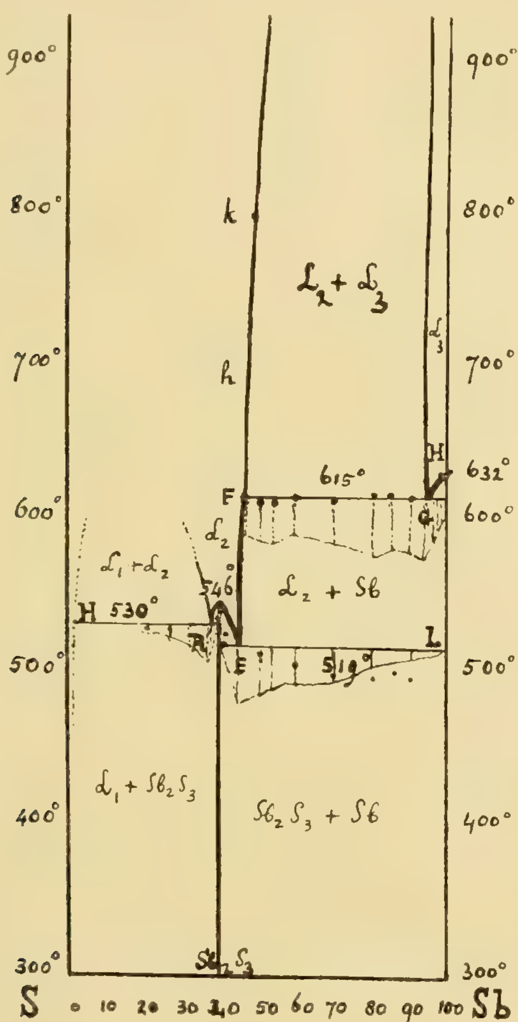


Fig. 1.

omzettingstemperatuur wordt 615° C. gevonden, terwijl het eutektikum aan 519° C. beantwoordt. De onregelmatigheid in de ligging der punten bij 615° houdt verband met de groote kalorische effekten, en de verandering der relatieve massa's van beide lagen, welke eene zeer uiteenloopende specifieke warmte hebben. Het punt E is (praktisch) vertikaal beneden F gelegen.

Wat het Sb_2S_3 zelve aangaat: het is zéér moeilijk, om deze verbinding, hetzij door samensmelten, hetzij langs den natten weg, volkomen zuiver te verkrijgen. Steeds bevat het produkt òf te veel, òf te weinig zwavel, waardoor het smeltpunt verlaagd wordt. Ook

schijnt men een deel der zwavel steeds door heeten toluol, enz., uit te kunnen trekken. Volgens G. en CHR. is de kryoskopische konstante van het Sb_2S_3 791° C., als Sb is opgelost; uit de depressie's met Ag_2S en PbS volgt 791°,1; uit PÉLABON's proeven, met HgS en Cu_2S, 792°,5 C. Daarbij moet worden aangenomen, dat het gesmolten Sb_2S_3 niet noemenswaard dissocieert. Voor de smeltwarmte vindt men hieruit 17,2 Kalorie per gram; de direkte bepaling gaf: 17,5 per gram. De ware specifieke warmte van het vaste Sb_2S_3 is volgens G. en CHR.: 0,220 (bij 500° C.), terwijl de smelt bij 582° C. daarvoor de waarde: 0,263 levert.

§ 3. Voegt men méér zwavel aan 't Sb_2S_3 toe dan 60 %, dan daalt eerst de temperatuur van stolling. Bij 61 at. proc. S was zij 541° C., maar reeds bij 61,3 % krijgt men weder twee vloeibare lagen (530° C.), gelijk ook aan de doorsnede der snelafgekoelde massa te zien is. De duur der halte is hier 100''; bij 62,3 % is ze 80'', en bij 63,8 % blijft ze 60'' konstant. Ook bij 70 % en 80 % kon de temperatuur van 530° nog gevonden worden, maar bij 90 % werkte het koken der zwavel te storend. Er werd slechts éene eutektische temperatuur gevonden, bij 110° C.; — alzoo bijna 't smeltpunt der zuivere zwavel. Van eene verbinding Sb_2S_5 werd geen spoor gevonden: deze schijnt zich dus bij 't samensmelten der beide elementen *niet* te kunnen vormen.

§ 4. Ook de komplexen van *zilver* en *zwavelzilver* zijn meermalen onderzocht, ofschoon met vrij uiteenloopend resultaat. Volgens PÉLABON[1]) zou men van het zilversmeltpunt af eerst eene rechtlijnige daling tot 800° C. en een gehalte van 31 % S hebben, — welk punt hij als eerste eutektikum beschouwt; waarna de lijn weer onmiddellijk 25° zou stijgen tot het smeltpunt van Ag_2S. Zwavelrijke mengsels zijn wegens 't zwavelverlies niet verder te onderzoeken.

Deze resultaten zijn in tegenspraak met die van FRIEDRICH en LEROUX[2]), alsmede met de opgaven van andere waarnemers en met de hier gegeven data. Alle deze onderzoekers komen tot het besluit, dat ook hier eene beperkte mengbaarheid in den vloeistoftoestand voorhanden is. De gegevens van FRIEDRICH en LEROUX stemmen in hoofdzaak met de mijne overeen, hoewel de interpretatie daarvan hunnerzijds niet geheel met de mijne overeenkomt. Zoo meenen zij,

[1]) PÉLABON, loc. cit. pag. 526.

[2]) FRIEDRICH en LEROUX, Metallurgie **3**. 361. (1906); ibid. **4**. 485. FRIEDRICH vindt hier voor een 99.6 % Ag_2S 't smeltpunt: 835° C.; volgens hem zou dit door méér S stijgen, evenals zulks bij 't FeS welbekend is (Metallurgie **5**. 24, 51. (1908)).

dat de hoogste der drie halte-temperaturen met eén entektikum korrespondeert, terwijl ze een overgangstemperatuur van twee vloeibare lagen en eene vaste fase is, en het eerste entektikum pas 100° lager is gelegen. Voorts hebben zij in een zuurstofatmosfeer gewerkt, terwijl bekend is, dat gesmolten zilver dit gas oplost en bij bekoeling onder schuimen en spatten weer afgeeft. Het gevolg is, dat zilverdeeltjes uit de sterk zilverhoudende benedenlaag, in de zilverarmere bovenlaag geslingerd worden, en aldus de samenstelling dier laag verwarren; bovendien geven zij aanleiding tot de zoo merkwaardige vorming van het „haarzilver", — een verschijnsel dat, gelijk zij reeds opmerken, ongetwijfeld in verband staat met de groote volumeverandering bij de polymorfe omzetting van het Ag_2S bij lagere temperatuur. Een tweede gevolg is de roosting van het Ag_2S bij 't smeltpunt, de vorming van SO_2, en de onmogelijkheid, om een juiste waarde voor 't smeltpunt van 't sulfide op te geven.

Derhalve werden alle proeven in een atmosfeer van chemisch zuivere stikstof gedaan.

Van eenige zijden is betwijfeld geworden, of men hier wel met een reëelen overgang van twee lagen en eene vaste fase te doen heeft; immers, aangenomen dat menging in den vasten toestand niet aanwezig is, zou men tenslotte twee gestolde lagen moeten overhouden, waarvan de eene uit Ag, de andere uit Ag_2S bestond. Echter heeft men in de benedenlaag wel tot 16% S gevonden; — eene hoeveelheid, die wel wat groot is, om hare aanwezigheid door enkele meesleeping tijdens de lagen-transformatie te verklaren. Ofschoon de bepaling der overgangs-*tijden* bij 906° C. in staat stelde, te bewijzen, dat hier werkelijk een tweelagen-evenwicht bestaat, zoo bleek het, dat ondanks 't werken in eene stikstofatmosfeer, tòch eene laagsgewijze, dus inhomogene geaardheid, van beide koëxisteerende vloeistoffen blijft bestaan. Een en ander bleek uit analysen, op verschillende plaatsen in elk der lagen verricht; derhalve is toch werkelijk wel dit feit op rekening van diffusie-verschijnselen te zetten.

§ 5. De proeven werden in porceleinen buizen, en niet in grafiet, verricht; voorts werd ook de mantel van 't thermo-element, in stede van uit nikkel, gelijk de Duitsche onderzoekers deden, uit porcelein vervaardigd.

Pélabon geeft als smeltpunt van Ag_2S 825° C. op; Friedrich en Leroux in 't geheel *geen*, daar ze, — wel uit hoofde der bovengenoemde omstandigheden bij hunne proefnemingen, — niet hooger dan 97 gewichtsprocenten Ag_2S, nevens 3 gewichtprocenten S konden komen. Het door Pélabon opgegeven getal is zeker te laag; trouwens, in

vroegere verhandelingen (Compt. rend. **136**. 1450 en **137**. 920) geeft hij zelf de waarden 840° C. en 845° C.

De oorzaak van een en ander moet daarin gezocht worden, dat Ag_2S bij 950° C. reeds merkbaar dissocieert. In eene stikstof-atmosfeer werkende, en zorg dragende, dat het gas slechts in uiterst langzame beweging is, vindt men deze zwavel even boven de smelt, bij sneller doorstroomen boven in de buis gesublimeerd. Bij 't werken in lucht echter, treedt er roosting van 't sulfide in, en wordt de S tenslotte voor 't grootste deel tot SO_2 geoxydeerd. De sterke daling van 't smeltpunt Ag_2S door sporen Ag, — gelijk zulks uit het diagram (fig. 2) blijkt, — verklaart de zeer uiteenloopende opgaven omtrent het smeltpunt. Inderdaad vindt men, indien men niet uiterst voorzichtig slechts weinig boven 845° C. verhit, bij herhaling van de proef niet alleen een steeds meer en meer dalend stolpunt, maar tevens een aangroeien van den stollingsduur bij 806°. Als smeltpunt voor een zéér zuiver, geanalyseerd en slechts even boven 't smeltpunt verhit Ag_2S, vond ik 842° C.; — eene waarde, die met de oudere opgaven van Pélabon in goede overeenstemming is. Sporen zwavel waren uit 't gepraecipiteerde produkt eerst door verwarmden toluol verwijderd.

Men is van meening geweest, dat Ag en Ag_2S in alle verhoudingen samengesmolten konden worden, tot het zoogenaamde „niëllo". Dat deze meening onjuist is, blijkt dááruit, dat meer dan 10 °/₀ S eene splitsing in twee vloeibare lagen tengevolge heeft; bij toenemend S-gehalte veranderen hunne relatieve massa's ten gunste van de bovenlaag.

Beide lagen kan men ook na stolling, zeer fraai waarnemen; de scherpbegrensde meniskus bewijst, dat het vloeibare Ag_2S wèl, het vloeibare Ag echter nièt, aan den wand van 't porceleinen buisje hangt.

Eene andere kwestie, die zich voordeed is deze, of er in den vasten toestand eenige menging van Ag_2S en Ag mogelijk is. Volgens Friedrich en Leroux zou dit niet het geval zijn. Beneden 4 à 5 atoomprocenten S kon echter door mij de eutektische temperatuur niet meer gevonden worden; er is echter geen reden verder, om vorming van mengkristallen te veronderstellen.

Stelt men de smelttemperatuur op 961° C., dan werden bij toevoegen van S de volgende depressie's gevonden:

Bij 2 at. proc. S	13°
Bij 5 at. proc. S	44°

Daar de smeltwarmte bepaald is op 21,1 tot 24,7 Kalorie, zoo zou de kryoskopische konstante voor gesmolten Ag, voor 100 gram

oplosmiddel op 1324° te stellen zijn. Neemt men aan, dat Ag_2S hier de opgeloste stof is, dan zouden, als er geen menging optrad in den vasten toestand, de depressie's zich laten *berekenen* op: 26° C. en 67° C. resp. Daaruit volgt, dat de *waargenomen* depressie's véél te klein zijn; een feit, dat pleit tegen de onderstelling, als zoude zich hier zuiver zilver afzetten, en dat eerder wijst op eene mengkrystalvorming: tenzij men met sterk geassocieerde molekulen $(Ag_2S)_n$ te doen heeft. In elk geval schijnt het gehalte dier mengkristallen aan Ag_2S, — volgens de mikroskopische onderzoekingen van FRIEDRICH en LEROUX, — klein te zijn.

Het eutektikum E ligt bij 94,8 gewichtsprocenten Ag_2S; derhalve daalt het smeltpunt van zuiver Ag_2S, door toevoeging van 5 gew. proc. S reeds 36° C.

Bij 179° C. ondergaan alle Ag_2S-houdende komplexen eene polymorfe omzetting, welker maximale duur bij de samenstelling van het sulfide is gelegen. Een nòg lager transformatie-punt (bij 90° C.?) werd niet gevonden: echter leveren dilatometrische waarnemingen met Ag_2S enkele zonderlinge onregelmatigheden, met welker studie wij nog bezig zijn.

Wanneer het S-gehalte boven 33,3 atoomprocenten stijgt, ontwijkt de zwavel bij 800° C. reeds zóó snel, dat verder onderzoek langs dezen weg vrijwel onmogelijk wordt.

Samenstelling der Smelt.		1e Haltep.	Duur in sek.	2e Haltep.	Duur in sek.	3e Haltep.	Duur in sek.
in atoomproc. S.	in gewichtsproc. S.						
0	0	961°	—	—	—	—	—
2	0.61	948	—	—	—	180	—
5	1.54	917	—	806	—	179	20″
10	3.20	905	115	805	10	179	30
20	6.9	906	65	804	40	179	60
30	11.1	900	15	806	50	179	100
32	12.1	—	—	806	60	179	130
33⅓	12.9	842	—	—	—	179	145

§ 6. Thans kunnen wij ons wenden tot de studie van het systeem $Ag_2S + Sb_2S_3$, en ons afvragen, welke sulfoantimonieten van het Ag kunnen verkregen worden?

In de natuur worden, behalve de *antimoniet:* Sb_2S_3, en het regu-

laire Ag_2S *(argyrose)*, waarvan misschien nog een rhombische vorm als *acanthiet* gevonden wordt, de volgende sulfoantimonieten gevonden:

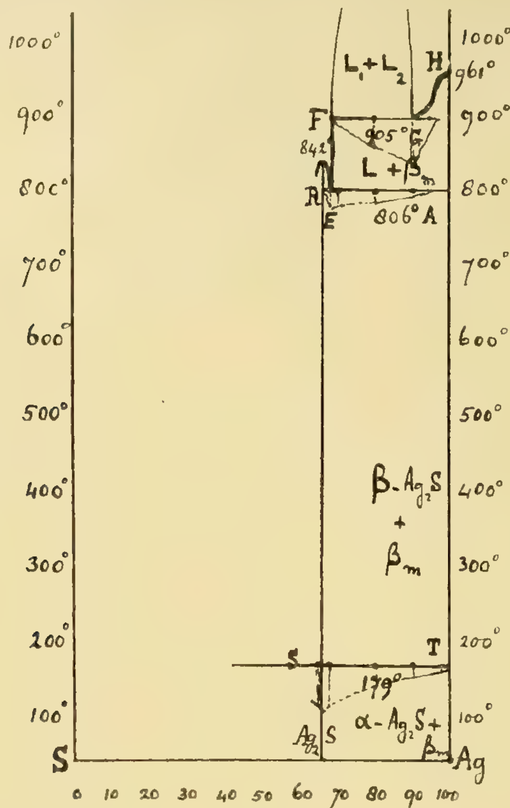


Fig. 2.

$Sb_2S_3 + 0{,}16\ Ag_2S$	bolivianiet	onnauwkeurig gedetermineerd.
$Sb_2S_3 + 5\ Ag_2S$	stephaniet	rhombisch.
$Sb_2S_3 + Ag_2S$	miargyriet	monoklien.
$Sb_2S_3 + 3\ Ag_2S$	pyrostilpniet	monoklien.
$Sb_2S_3 + 9\ Ag_2S$	polybasiet	monoklien.
$Sb_2S_3 + 3\ Ag_2S$	pyrargyriet	ditetragonaal-pyramidaal.
$Sb_2S_3 + 12\ Ag_2S$	polyargyriet	regulair.

Meermalen is reeds getracht, deze sulfoantimonieten te bereiden: De Sénarmont verkreeg *pyrargyriet* uit 't amorfe produkt door verhitten met $NaHCO_3$-oplossing in gesloten buizen op 100°—300°

(Ann. de Chim. et Phys. (3) **30**. 129, 146 (1850); **22**. 129, 175 (1851); DOELTER beweert uit $AgCl$, $K_2H_2Sb_2O_7$, H_2S-water en Na_2CO_3, éénmaal *miargyriet*, verder *stephaniet* en *pyrargyriet* verkregen te hebben; doch nadere gegevens ontbreken.

Door H. SOMMERLAD (Zeits. f. Anorg. Chem. **15**, 173 (1895); **19**. 420, (1898), zouden *miargyriet*, *stephaniet* en *polyargyriet* verkregen zijn door samensmelten van Sb_2S_3 met $AgCl$, en afdistilleeren van het $SbCl_3$; doch zoowel F. DUCATTE (Thèse, Univ. Paris 1902), als J. RONDET (Thèse, Univ. Paris 1905), bewezen, dat dit zeker *onjuist* is, daar er steeds halogeenhoudende verbindingen ontstaan. Hunne, zeer komplexe „verbindingen", zijn echter evenmin homogene individuen, doch mengsels, wier samenstelling met de hoeveelheid der saamgesmolten stoffen wisselt.

Gelijk wij echter zien zullen, zijn van alle deze mineralen er slechts *twee* direkt uit hunne binaire smelten te verkrijgen, en wel de *miargyriet*: $AgSbS_2$, en de *pyrargyriet*: Ag_3SbS_3. De stephaniet ligt vlak bij een eutektisch mengsel; alhoewel de symmetrie afwijkt van elk der struktuurbestanddeelen, zou 't niet onmogelijk zijn, dat zich onder omstandigheden uit dit eutektikum nog later eene verbinding kon gaan afzetten. De overige mineralen staan in geen duidelijken samenhang met dit smeltdiagram: *zij kunnen blijkbaar niet uit smelten zijn ontstaan.* Ook bij andere systemen van sulfiden komt men met betrekking tot de vorming dezer mineralen in de natuur, tot de konklusie, dat deze in zeker de meeste gevallen *niet* uit gesmolten massa's heeft plaats gehad, maar dat men in die komplexe sulfiden de produkten van *pneumatolytische* en *sedimentaire* processen heeft te zien. Experimenteele gegevens hieromtrent zullen later worden verzameld: bij vele dezer sulfiden schijnt deze opvatting echter nu reeds onbetwistbaar, gelijk trouwens ook van andere zijde reeds aangenomen wordt.

§ 7. Omtrent het binaire systeem in kwestie bestaan enkele orienteerende, doch zeer onvoldoende gegevens van PÉLABON [1]); voorts hebben GUINCHANT en CHRÉTIEN [2]) enkele kryoskopische bepalingen gepubliceerd betreffende verdunde oplossingen van Ag_2S in gesmolten Sb_2S_3.

PÉLABON geeft aan, dat de binaire smeltlijn uit zes rechte lijnen bestaat; zoowel de ligging der eutektika, alsmede de opgave der temperaturen is geheel onvoldoende: bij één der aangegeven maxima vindt men geene temperatuuropgave, en de samenstelling van een

[1]) PÉLABON, Compt. rend. **136**. 1450.

[2]) GUINCHANT et CHRÉTIEN, loco cit. p. 1269.

der minima staat geheel ter vrijer keuze. Trouwens ook de samenstelling der overige punten blijkt veel te wenschen over te laten.

GUINCHANT en CHRÉTIEN geven enkele stolpunten van Ag_2S in overmaat Sb_2S_3, welke hier omgerekend zijn in molekuulprocenten:

6,58	mol.	proc.	Ag_2S,	$t = 522°$ C.
13,5	,,	,,	,,	$t = 505°$ C.
19,4	,,	,,	,,	$t = 487°$ C.
26	,,	,,	,,	$t = 462°$ C.

Hunne waarden passen zéér wel tusschen die, welke hier voor tak FE gevonden werden; reeds zij konstateerden eene langere voortzetting van deze lijn, dan die, welke PÉLABON aangeeft.

§ 8. De hier gebezigde komponenten werden door toluol van zwavel zoo mogelijk ontdaan, en geanalyseerd; daarbij deed zich bij het Sb_2S_3 de reeds vroeger besproken moeilijkheid voor, om een produkt van konstante samenstelling te verkrijgen. De gezamelijke massa der smelten bedroeg in alle gevallen 20 gram. Zij werden in eene stikstof-atmosfeer in hardglazen buizen meermalen saamgesmolten, gepoederd en weer opgesmolten. Aan de zijde van het Ag_2S zijn de warmte-effekten klein, wat de nauwkeurige opname in elk geval bemoeilijkt; de eutektika echter zijn hier alle scherp aan te geven. Boven 800° of 900° heeft merkbare S-afsplitsing plaats, zoodat snel werken eene vereischte is. De smelt is dunvloeibaar, en laat zich goed roeren.

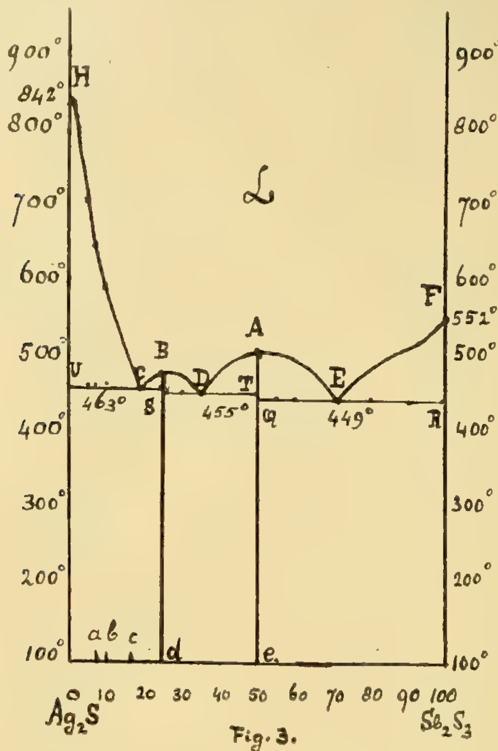
Opgemerkt zij, dat in de gestolde massa nog eene verdere transformatie schijnt op te treden; ondanks veel moeite gelukte het met de huidige hulpmiddelen niet, deze scherp te formuleeren. Bij alle mengsels werd o.a. een haltepunt van 73° C. gevonden, maar zonder scherp te begrenzen duur der omzetting. Later onderzoek zal hierin nog meerdere klaarheid moeten brengen.

§ 8. Deze gegevens zijn in Fig. 3 grafisch voorgesteld. De onderkoeling der smelten was in 't algemeen gering; slechts op den tak HC was ze iets grooter, en waren ook de eerste haltepunten wat minder duidelijk.

Van eene transformatie der verbinding Ag_3SbS_3 was niets te bespeuren. Dat de bij 486° C. smeltende verbinding inderdaad *pyrargyriet* was, werd op meerdere wijzen bewezen. Vooreerst bleek 't specifiek gewicht der verbinding, pyknometrisch (met paraffine-olie), bepaald, te zijn: 5.790; voor natuurlijke *pyrargyriet* wordt opgegeven **5,75—5,85**, terwijl de *pyrostilpniet* van St. Andreasberg een veel lager

Samenstelling der Mengsels.					
in molekuulproc. Ag_2S	in gewichtsproc. Ag_2S		1e Haltep	2e Haltep.	Duur in sekunden
0	0	F	546°	—	—
5	3.73		529	—	—
10	7.56		510	443°	10″
15	11.50		499	450	30
20	15.55		479	447	40
25	19.70		462	453	90
28.2	22.43	E	—	451	120
30	23.98		460	452	85
35	28.39		482	447	30
40	32.92		498	451	10
45	37.59		506	—	—
50	42.41	A	509	—	—
55	47.36		500	453	90
60	52.83		479	454	120
63.5	56.16		469	458	250
64.5	57.23	D	—	458	270
65	57.76		464	455	200
70	63.21		475	454	35
75	68.84	B	482	—	—
80	74.65		470	463	380
81	75.98	C	—	464	395
83.34	78.65		466	464	260
85	80.66		505	464	245
90	86.89		595	463	170
92.3	89.82		647	458	100
95	93.33		710	463	70
100	100.	H	842	—	—

spec. gew., nl. slechts **4,2**—**4,3** vertoont. Van een natuurlijke *pyrargyriet* werd 't smeltpunt op 481° C. bepaald; ook kleur (violet),



a = polyargyriet. d = pyrostilpniet en pyrargyriet
b = polybasiet. e = miargyriet.
c = stephaniet.

Fig. 3.

de geheele habitus en 't strijksel (op porcelein), waren hetzelfde bij 't kunstmatige en het natuurlijke produkt. Aan de identiteit van beide is niet te twijfelen.

Op analoge wijze werd van den kunstmatigen *miargyriet* het specifiek gewicht bepaald, en pyknometrisch **5,36** gevonden; voor de natuurlijke *miargyriet* is dit spec. gew.: **5,1** tot **5,3**; zoodat, in verband met kleur, enz., ook hièr geen twijfel mogelijk is.

Bij vergelijking van deze verbindingen met de natuurlijke *vuurblende (pyrostilpniet)*, en met den *miargyriet*, werd het vermoeden, dat beide mineralen wel voornamelijk uit oplossingen, en niet uit smelten ontstaan zullen zijn, in menig opzicht versterkt. De *pyrostilpnieten* van *Przibram* in Bohemen liggen vaak laagsgewijze in kwarts; ook vindt men ze met aderen van *pyriet* op kalksteen, of nevens *pyrargyriet* en *lood-*

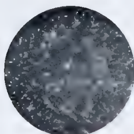
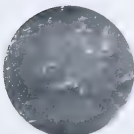
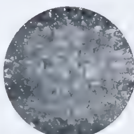
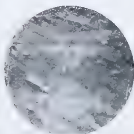

Fig. 1.
95% Ag_2S + 5% Sb_2S_3


Fig. 2.
83,3% Ag_2S + 16,7% Sb_2S_3


Fig. 3.
75% Ag_2S + 25% Sb_2S_3


Fig 4.
28,2% Ag_2S + 71,8% Sb_2S_3


Fig. 5.
5% Ag_2S + 95% Sb_2S_3

glans, in oogenschijnlijk geheel sedimentaire vormingen. Een *miargyriet* van *Przibam* in Bohemen, kwam als dichte massa, nevens wat *pyrargyriet*, in kwarts voor, en maakte volmaakt den indruk van eene, uit oplossing ontstane sedimentaire afzetting.

§ 9. Op den tak HC zet zich blijkbaar zuiver Ag_2S als vaste fase af, en daar hij bijna rechtlijnig was, werd beproefd, om de kryoskopische konstante en de smeltwarmte van 't Ag_2S te berekenen.

De depressie voor eene oplossing van :

1	mol.	proc.	Sb_2S_3,	bedroeg	37°
2	,,	,,	,,	,,	62°
3	,,	,,	,,	,,	102°

waaruit men voor 100 gram Ag_2S, als molekulaire vriespuntdaling de enorme waarde 8108° C. vindt ; — eene waarde, wier grootte in onmiddellijken samenhang staat met de zeer kleine smeltwarmte van 't Ag_2S. Men vindt daarvoor slechts $^1/_7$ à $^1/_8$ van de waarde voor zuiver zilver, nl. 3.07 Kalorie.

Enkele der smelten werden geslepen, gepolijst en vervolgens met verschillende stoffen geëtst[1]). Fig. 1 is eene foto van een mengsel uit 95 $^0/_0$ Ag_2S en 5 mol.-proc. Sb_2 S_3 bestaande, na behandeling met sterk zoutzuur; de vergrooting is cirka 25 maal.

Duidelijk ziet men 't Ag_2S als primaire afscheiding, en in kuben gekristalliseerd, zich op de grondmassa afteekenen. Fig. **2** is een foto van een mengsel met 16.7 mol. proc. Sb_2 S_3 onder dezelfde omstandigheden ; het Ag_2S is daar verreweg in de minderheid, te midden eener quasi-homogene grondmassa, die niet anders voorstelt dan het entektikum **C** ; fig. **3** is de pyrargyriet en stelt de homogene verbinding voor, in welke men hier en daar hexagonale kristalomtrekken kan herkennen ; de lichtgekleurde deelen zijn vooruitstekende kammen en onregelmatigheden, bij 't slijpen ontstaan. Dit preparaat vertoont alle eigenschappen van de antimoonzilverblende : in dunne plaatjes rood-doorschijnend, bij opvallend licht met paarsen weerschijn, enz. Fig. **4** heeft betrekking op het eutektikum E; 't slijpsel is geëtst met natriumsulfide, en stelt een mengsel voor van miargyriet en zwavelantimoon, ongeveeer in gelijke quantiteiten. Van eene typische lagenstruktuur is niet veel te zien, — een feit, dat behalve bij metalen, dikwijls bij zulke eutektika gekonstateerd is. Eindelijk is fig. **5** eene reproduktie van een met natriumsulfide geëtst mengsel

[1]) Ik betuig hier mijn dank aan mijn assistent Dr. VAN KLOOSTER, aan wien ik de reproduktie dezer vijf figuren verschuldigd ben.

met 5 mol. proc. Ag_2S. Duidelijk ziet men de voór zuiver Sb_2S_3 in dit geval zoo karakteristieke, lintvormige kristallen, als primaire afzetting, en in verreweg de grootste hoeveelheid aanwezig.

§ 10. Onderzoekingen omtrent het gedrag van *loodsulfide* en Sb_2S_3 zijn, in gemeenschap met Dr. VAN KLOOSTER, thans voleindigd (zie volgende mededeeling). Ook diè bewijzen, dat zich van alle tot deze reeks behoorende mineralen: *zinckeniet, plagioniet, warreniet, jamesoniet, meneghiniet*, enz., er zich slechts twee: *jamesoniet* en *plagioniet*, uit binaire smelten kunnen vormen, en dan bij hunne smeltpunten niet eens meer stabiel zijn. Ook hièr bevestigt zich dus het vermoeden, dat de natuurlijke antimonieten dezer reeks, zich *niet* uit smeltmassa's gevormd kunnen hebben, doch zeker als produkten van pneumatolytische en sedimentaire processen beschouwd moeten worden.

Anorg. Chem. Laboratorium
der Rijks-Universiteit te Groningen.

Scheikunde. — De Heer VAN ROMBURGH biedt eene mededeeling aan van de Heeren F. M. JAEGER en H. S. VAN KLOOSTER: „*Bijdrage tot de kennis der Sulfo-Antimonieten*". II.

(Mede aangeboden door den Heer FRANCHIMONT.)

§ 1. In aansluiting aan het onderzoek betreffende de Sulfoantimonieten van het Zilver (zie vorige mededeeling), is in het volgende getracht op analoge wijze tot de kennis te geraken van de verbindingen, die zich uit de binaire smelten van Sb_2S_3 en PbS kunnen afzetten.

Behalve de *antimoniet*: Sb_2S_3 en de *loodglans*: PbS, zijn in de natuur de volgende mineralen dezer reeks bekend:

De *Epiboulangeriet*: 3 $PbS + Sb_2S_5$, is als een sulfoantimoniaat op te vatten.

Eene groote verscheidenheid van verbindingstype, wellicht ook mengkristalvorming, is hier dus te verwachten, en laat 't zich aanzien, dat het binaire smeltdiagram wellicht vrij gekompliceerd zal worden.

Ook hier is meermalen beproefd, om enkele der natuurlijke sulfoantimonieten door direkte samensmelting der sulfiden te bereiden.

Door J. FOURNET (Journ. f. prakt. Chem. **2**, 129, 255, 478 (1834); Ann. de Chim. et Phys. (1834), 412) zou de *zinckeniet* verkregen zijn door samensmelten van PbS en Sb_2S_3, en gedeeltelijke ver-

vluchtiging van 't *PbS*. Er is niet de minste reden, om uit zijne proeven tot de juistheid van dit resultaat te besluiten.

Zinckeniet	$PbS + Sb_2S_3$	rhomb. bipyr.
Plagioniet	$5\,PbS + 4\,Sb_2S_3$	monokl. paism.
Warreniet (= *Domingiet*)	$3\,PbS + 2\,Sb_2S_3$	rhomb. bipyr.
Heteromorphiet	$7\,PbS + 4\,Sb_2S_3$	monokl. prism.
Jamesoniet	$2\,PbS + Sb_2S_3$	rhomb. bipyr.
Semseyiet	$9\,PbS + 4\,Sb_2S_3$ of $7\,PbS + 3\,Sb_2S_3$	mon. prism.
Boulangeriet	$5\,PbS + 2\,Sb_2S_3$	rhomb. bipyr.
Meneghiniet	$4\,PbS + Sb_2S_3$	rhomb. bipyr.
Geocroniet	$5\,PbS + Sb_2S_3$	rhomb. bipyr.

Kilbrickeniet: $6\,PbS + Sb_2S_3$, is ook nog vermeld.

Door H. Sommerlad (zie loco cit. in de vorige verhandeling) zouden: *jamesoniet*, *boulangeriet*, *domingiet* en *plagioniet* verkregen zijn door verhitting van Sb_2S_3 met $PbCl_2$. Dat dit onjuist is, werd door F. Ducatte en J. Rondet (loco cit.) bewezen.

§ 2. Om aan *PbS* in voldoend zuiveren toestand voor dit onderzoek te komen, werd eerst beproefd, dit uit loodacetaat en H_2S te bereiden. Dat dit niet gemakkelijk is, werd reeds door Friedrich [1] vermeld, die het binaire systeem $Pb + S$ onderzocht, en ten slotte tot zeer zuiveren, natuurlijken loodglans zijn toevlucht nam.

Alle langs den natten weg bereid *PbS* bleek bij analyse steeds véél te weinig *Pb* te bevatten: in plaats van 86,57 % *Pb* werden meest waarden gevonden beneden 80 %. Vooreerst houdt het *PbS*, ondanks zorgvuldige droging, immer hardnekkig vocht vast. En verder is het zeer moeilijk, om, als men dit geadsorbeerde water inderdaad geheel wil verwijderen, te voorkomen dat de stof oxydeert. Reeds bij 100° C. heeft die oxydatie snel plaats, gelijk al Fresenius in zijne „Quantitative Analyse" vermeldt.

Ook de handelsprodukten leveren geen betere resultaten; zoo o.a. leverde een poedervorming *PbS* van De Haën bij twee bepalingen 78.24 % en 78.21 % *Pb*. In een CO_2-stroom verhit, bleek dit preparaat een gewichtsverlies van 2.25 % te ondergaan.

[1]) Friedrich, Die Metallurgie **2**, 536 (1905): 't eutektikum, bijna met 't zuivere lood korrespondeerend, ligt bij 327° C.

Tenslotte vonden wij een preparaat, dat aan redelijke eischen voldeed; nl. een „gesmolten" PbS van De Haën, dat uit groote, schoongekristalliseerde, metaalglanzende stukken bestond. Het produkt werd fijngestampt, gezeefd en geanalyseerd; het bleek niet hygroskopisch te zijn, en leverde 86.3 %, resp. 86.4 % Pb. Het $PbSO_4$, hieruit bereid, bleek alleen een spoor Fe als verontreiniging te bevatten.

§ 3. Analoge moeilijkheden deden zich voor ter verkrijging van zuiver Sb_2S_3; alle monsters gaven een duidelijk *tweede* effect bij 't stollen, nl. bij circa 470° C.[1]). De analyse leerde, dat er circa 3 % S te weinig was, en 2 % Sb te veel. In een CO_2-stroom op 600° verhit, verloor 't produkt circa 0,2 % S. Een preparaat van Kahlbaum gaf een smeltpunt van 546° C, doch nog een zeer zwak effect bij 495° C; met toluol liet zich, — gelijk de eerste van ons reeds vroeger constateerde, een deel van de S uittrekken; 't aldus behandelde produkt verloor bij verhitten in een CO_2-stroom tot smelting, nog 0,3 % S.

Endelijk werd zeer zuiver Sb_2S_3 bereid, door 't roode Sb_2S_3, dat een overmaat S bleek te bevatten, in eene oplossing van Na_2S weer met HCl te praecipiteeren, en volgens de methode van Henz (Treadwell, Quantit. Analyse) te zuiveren. Na driemaal verhitten tot 620° C. werd gevonden: 71,03 % Sb; berekend: 71,4 %. Was 't praeparaat niet verhit, dan werd bij herhaald praecipiteeren geene gewichtsverandering gevonden.

Bij 600° dissocieert Sb_2S_3 blijkbaar merkbaar. 't Stolpunt was steeds 546° C., zoodat 't Kahlbaum'sche praeparaat (nigrum purissimum) tenslotte voor 't onderzoek werd uitgekozen.

§ 4. De opname der smeltkrommen geschiedde als vroeger; 't beschuttingsbuisje van 't thermoelement werd in een punt van circa één c.M. lengte uitgetrokken, om aldus de soldeerplaats bij alle proeven ongeveer even hoog boven den bodem der buis te hebben, en goed te kunnen roeren. Er treden steeds onderkoelingen op, die door enten zooveel mogelijk tegengegaan werden. Alle smeltproeven geschiedden in een CO_2-atmosfeer, en gemiddeld werden drie afkoelingskrommen van elke smelt opgenomen; de totale smelt was steeds 10 gram.

§ 5. De interpretatie dezer gegevens werd niet onaanzienlijk bemoeilijkt door de vrij veelvuldige onderkoelingen en den bijzonderen vorm der smeltlijn, welke in fig. 1 is weergegeven.

In elk geval staat wel 't optreden van twee, bij hun smeltpunt

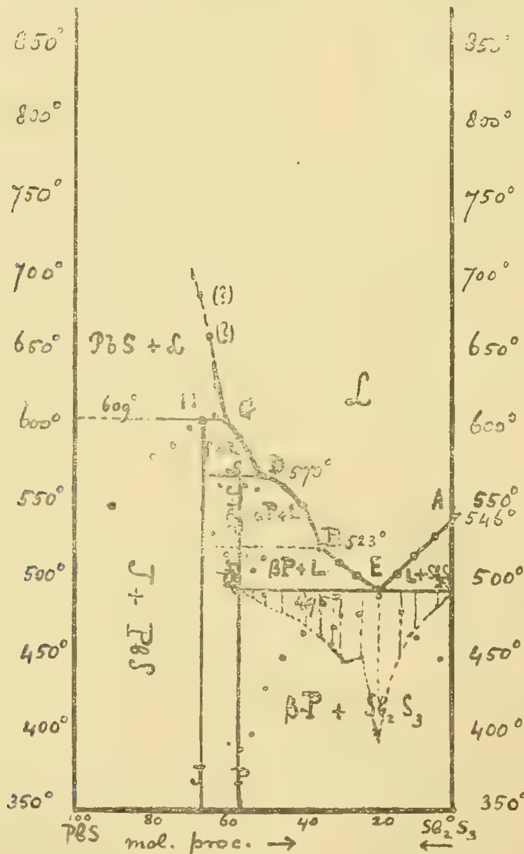
[1]) Zie ook de vorige verhandeling.

Samenstelling der mengsels.		1e Haltepunt:		2e Haltepunt:		3e Haltepunt:		4e Haltepunt:	
in molekuul-procenten *PbS*:	in gewichts-procenten *PbS*:		Tijd in sek.		Tijd in sek.		Tijd in sek.		Tijd in sek.
0	0	546°	—	—	—	—	—	—	—
5	3.6	535	—	454°	10	—	—	—	—
10	7.3	519	—	464	30	—	—	—	—
15	11.1	509	—	481	90	—	—	—	—
20	15.1	496	—	496	220	—	—	—	—
25	19.1	504	—	480	80	—	—	—	—
30	23.3	518	—	480	90	—	—	—	—
33.33	26.2	527	—	470	70	—	—	—	—
37	29.4	538	—	464	60	—	—	—	—
40	32.1	550	—	467	60	—	—	—	—
45	36.8	564	—	450	40	—	—	—	—
50	41.5	570	—	490	—	430	30	—	—
52	43.5	574	—	555	—	519	—	400	20
54	45.5	582	—	560	—	510	—	391	10
55.55	47.0	590	—	565	—	522	—	392	—
57.5	49.1	595	—	564	—	504	—	—	—
60	51.6	605	—	573	—	522	—	—	—
62	53.7	630	—	610	—	565	—	470	—
63.63	55.4	665 (?)	—	606	—	540	—	—	—
66.67	58.7	690 (?)	—	600	—	—	—	—	—
70.	62.3	?	—	597	—	—	—	—	—
71.43	63.9	—	—	—	—	—	—	—	—
75	68.1	?	—	586	—	—	—	—	—
80	74.0	?	—	582	—	—	—	—	—
83.3	78.0	—	—	—	—	—	—	—	—
90	86.5	—	—	547	—	—	—	—	—
(100)	(100.)	(1120°)[1]	—	—	—	—	—	—	—

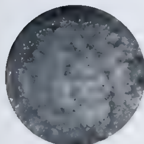
niet-stabiele verbindingen: $5\,PbS + 4\,Sb_2S_3$ en $2\,PbS + Sb_2S_3$ vast, die dan met den natuurlijken *plagioniet* en den *jamesoniet* zouden

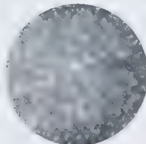
[1]) FRIEDRICH, Die Metallurgie, **4**. 495 (1907); **5**. 23,50 (1908). Het *PbS* verbindt zich niet met Ag_2S; ook vormen zich binnen de samenstellingen 2% — 98% *PbS* geene vaste oplossingen 't Eutektikum ligt bij 630° C. en 77 gew. proc. Ag_2S.

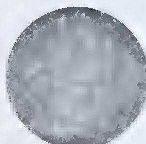
moeten overeenstemmen; zij kristalliseeren in een habitus, die althans met dien der natuurlijke produkten geenszins in strijd is. De overgangstemperatuur (*H*) van den *jamesoniet* ligt bij 609° C.; die van den *plagioniet* (*D*) bij 570° C.; bij deze laatste verbinding werd enkele malen nog een gering effekt bij cirka 523° C. waargenomen, dat op eene transformatie in den vasten toestand duidt, welke echter mikroskopisch niet verder aantoonbaar was; in elk geval zou de knik *B* op de smeltlijn dus met dezen heteromorfen overgang moeten korrespondeeren. Het spec. gew. van den kunstmatigen *jamesoniet* is, pyknometrisch bepaald, **5,62** bij 15° C.; voor 't natuurprodukt wordt **5,68—5,7** opgegeven. Dat van den kunstmatigen *plagioniet* werd op **5,47** bepaald, in volkomen overeenstemming dus met de waarde **5,4** voor 't natuurlijke mineraal. Tot het bestaan van eene

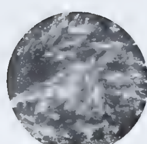


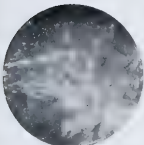
verbinding, analoog aan den *zinckeniet* echter, meenen wij *niet* te moeten besluiten; ten eerste, omdat het mikroskopisch onderzoek daar geen aanleiding toe geeft, en ten tweede, omdat dan die overgangstemperatuur van 523° wel in de eerste plaats bij 't 50 °/₀ mengsel is te verwachten, terwijl


Fig. 1.
90% PbS + 10% Sb_2S_3
(met HCl)


Fig. 2
80% PbS + 20% Sb_2S_3
(met HCl).


Fig. 3.
66,67% PbS + 33,33% Sb_2S_3
(met HCl).


Fig 4.
60% PbS + 40% Sb_2S_3
(met HCl).


Fig. 5.
57,5% PbS + 42,5% Sb_2S_3
(met HCl).

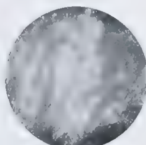
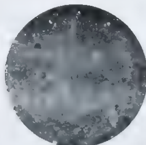

Fig. 6.
55,55% PbS + 44,45% Sb_2S_3
(met HCl).


Fig. 7.
50% PbS + 50% Sb_2S_3
(met Na_2S).


Fig. 8.
40% PbS + 60% Sb_2S_3
(met Na_2S)


Fig. 9.
20% PbS + 80% Sb_2S_3
(met Na_2S).


Fig. 10.
10% PbS + 90% Sb_2S_3
(met Na_2S).

men in werkelijkheid er dáár zoo goed als niets van bemerkt, daarentegen bij de samenstelling van den plagioniet juist die halte 't best te konstateeren valt. De in de vierde kolom vermelde temperaturen dienen wel als die van 't sterk verzakkende eutektikum E geïnterpreteerd te worden; de zeer sterke onderkoelingen, in verband met de geringe geleidbaarheid voor de warmte, welke aan deze smelten en vaste sulfiden eigen is, zijn daar schuld aan. Het normale punt van 't eutektikum ligt bij eene koncentratie van 80 % Sb_2S_3 en 495° C.

De daling van 't smeltpunt bij toevoeging der andere stof, is vrijwel lineair-veranderlijk met de samenstelling; onder te grondelegging van de kryoskopische konstante van 791° C. [1]), vindt men, dat de opgeloste stof in 't gesmolten Sb_2S_3 als *enkelvoudige* molekulen aanwezig is. Van punten op de PbS-lijn waren er niet veel met zekerheid bepaalbaar; — wat verband houdt met de kleine smeltwarmte van 't loodsulfide.

§ 6. Ten einde omtrent de juistheid der gegeven interpretatie meerdere zekerheid te verkrijgen, hebben wij van eene geheele reeks gestolde smelten slijpsels gemaakt, deze met diverse reagentia behandeld, en ze mikroskopisch onderzocht. De moeilijkheid is hier vnl. gelegen in het relatief zwakke terugkaatsend vermogen der oppervlakken, alsmede de bezwaren bij 't polijsten ondervonden; — zoodat wij, zelfs met koolspitsenlicht, geene betere foto's konden verkrijgen dan de hier gegevene. (Zie Plaat I, fig. 1—10).

De vergrootingen bedragen cirka 25 maal.

De figuren 1—6 zijn door fotografeeren van slijpsels, die met sterk zoutzuur aangeëtst zijn, verkregen. Fig. 1 en 2 vertoonen als primaire afzetting het PbS; fig. 3 is bijna homogeen, en stelt den *jamesoniet* voor; in fig. 4 vindt men den *jamesoniet* nevens *plagioniet*, en evenzoo in fig. 5: in fig. 6 is bijna alles *plagioniet*; in fig. 7 vindt men daarnevens reeds een weinig van een ander bestanddeel; in fig. 8 is nog steeds *plagioniet* de primaire afscheiding; in fig. 9 is 't, bij deze vergrooting, schijnbaar „homogene" eutektikum afgebeeld, en in fig. 10 ziet men de karakteristieke primaire afscheiding van den *antimoniet*, in straalige aggregaten; de laatste vier slijpsels zijn met Na_2S-oplossing geëtst. In hoofdzaak is dit beeld dus in overeenstemming met de door ons gegevene interpretatie der smeltlijn; de temperatuur van 523° C. moet eene omzetting representeeren van den *α-plagioniet* in eenen, niet verder waargenomen β-vorm, en is er geen aanleiding, om tot de vorming van eene andere verbinding, b.v. van den *zinckeniet*, te besluiten; — te meer, daar men die

[1]) Zie de vorige verhandeling.

omzetting 't *best* waarneemt bij het 56% mengsel, *niet* daarentegen bij samenstellingen, welke in de buurt van den *zinckeniet* zouden liggen.

§ 7. Wij kunnen op grond dezer onderzoekingen slechts de vroeger door den eerste van ons uitgesproken meening herhalen, dat nl. verreweg de meeste der hier besproken natuurlijke sulfo-antimonieten langs pneumatolytischen of sedimentairen weg, *niet* echter uit smeltvloed kunnen zijn ontstaan.

Studiën omtrent de vorming dezer sulfiden uit oplossingen, alsmede de smeltverschijnselen in ternaire magma's van : $Ag_2S-Sb_2S_3-PbS$, zijn in gang.

November 1911. *Anorg. Chem. Laboratorium der Rijks-Universiteit te Groningen.*

Scheikunde. — De Heer VAN ROMBURGH biedt eene mededeeling aan van den Heer H. T DOORNBOSCH: „*Over Jodiden van de Elementen der Stikstof-Groep.*"

(Mededeeling uit het Anorganisch-Chemisch Laboratorium der Rijks-Universiteit te Groningen).

(Mede aangeboden door den Heer FRANCHIMONT).

§ 1. Over de jodiden van de elementen stikstof, fosforus, arseen en antimoon zijn reeds relatief vaak onderzoekingen verricht, waarbij echter voornamelijk die der beide eerste elementen dezer groep in 't oog gevat werden.

Voor zoover 't de *joodstikstof* betreft, is de vraag naar het bestaan eener *vrije* verbinding van de formule: NJ_3 thans wel definitief in ontkennenden zin te beantwoorden.

Als resultaat van de nieuwste onderzoekingen over deze kwestie, zooals die van CHATTAWAY [1]), RUFF [2]), HUGOT [3]), e.a., is 't wel zeker, dat NJ_3 alleen in komplexe molekulen, met resp. 12, 3, 2 en 1 mol. NH_3, en dan nog alleen bij lage temperaturen bestaanbaar is.

Van den *fosforus* zijn twee jodiden bekend: het, volgens de literatuuropgaven bij 110° C, echter volgens dit onderzoek bij 124° C smeltende, *di*jodide: P_2J_4, welks damp onder verminderden druk voornamelijk PJ_3 zou afzetten, met achterlating van rooden fosforus:



$$6\,P_2J_4 \rightleftarrows 8\,PJ_3 + P_4,$$

voorts het volgens literatuuropgaven bij 55°—60° C. smeltende

1) CHATTAWAY, NORTON, e.a., Amer. Chemic. Journ. **23**, 363, 369 (1900); **24**, 138, 159, 318, 331 (1900).

2) RUFF, Ber. d.d. Chem. Ges. **33**, 2025 (1900).

3) HUGOT, Ann. de Chim. et Phys. (7), **21**, 5 (1900).

*tri*jodide: PJ_3, dat eerst bij hoogere temperatuur een gedissocieerden damp zou leveren.

Daarentegen wordt bij artseen alleen de verbinding AsJ_3 met volle zekerheid aangenomen, aangezien de opgaven [1]) omtrent het aan de fosforusverbinding analoge: As_2J_4 in elk geval als van twijfelachtigen aard moeten worden beschouwd; — te meer daar ook ARZRUNI's kristalmetingen dezer produkten geen zekere besluiten omtrent de individualiteit der veronderstelde verbinding toelaten. Terwijl bij den fosforus geen derivaat van het pentavalente element beschreven wordt, vindt men over AsJ_5 eenige opgaven bij SLOAN [2]).

Van 't antimoon vindt men vooreerst eene verbinding SbJ_3 beschreven, welke met 't BiJ_3 isomorf zou zijn. Dan is door VAN DER ESPT[3]), later door PENDLETON [4]) eene verbinding: SbJ_5 gesignaleerd, met een smeltpunt van 78° à 79° C.; later is 't bestaan daarvan echter door MAC IVOR [5]) bestreden, volgens wien er slechts éene verbinding, nl. SbJ_3, zoude bestaan.

Deze onvolledigheid der literatuuropgaven, in verband met de ervaringen, door EGGINK [6]) bij de chloorderivaten van 't analoge *bismuth* opgedaan, en het vermoeden, dat ook hier twee-lagenvorming als verwarrende komplicatie zich zou kunnen voordoen, zijn aanleiding geweest, dat Prof. JAEGER mij voorstelde, om enkele der aanhangige kwesties nader onder de oogen te zien. Zoo mogen dan reeds te dezer plaatse kortelijks de resultaten worden vermeld, die de studie van de binaire systemen: $As + J$ en $Sb + J$, benevens die van $AsJ_3 + PJ_3$, $SbJ_3 + PJ_3$ en van $AsJ_3 + SbJ_3$ hebben opgeleverd. Meerdere details zullen over eenigen tijd in een, in bewerking zijnd proefschrift worden vermeld.

§ 2. *Antimonium en jodium.* De onderzochte binaire smelten werden uit in CO_2-stroom gesublimeerd SbJ_3 met behulp van Sb of J, samengesteld. Het opsmelten geschiedde, ter vermijding van jodiumverlies door vervluchtiging, bij de Sb-rijke mengsels in geëvacueerde en daarna toegesmolten glasbuizen. Bij de zeer Sb-rijke mengsels werden ook de afkoelings- en verhittingskrommen in gesloten apparaten opgenomen. In de tabellen vindt men, nevens de afgelezen temperaturen, ook de gecorrigeerde opgegeven; de thermometers waren met een geijkten normaalthermometer vergeleken. Ter vergelijking zijn stol- en smeltpunten nevens elkander opgegeven, om 't

1) BAMBERGER en PHILIPP, Ber. d.d. Chem. Ges. **14**, 2644 (1881).
2) SLOAN, Chem. News, **46**, 194 (1882).
3) VAN DER ESPT, Arch. Pharm. (2), **117**, 115 (1864).
4) PENDLETON, Chem. News. **48**, 97. (1884).
5) MAC IVOR, Journ. Chem. Soc. **29**, 328 (1876); Chem. News. **86**, 223.
6) EGGINK, Zeits. f. phys. Chem. **64**, 449 (1908).

verschil tusschen de resultaten van afkoelings- en verhittingsproeven te doen uitkomen. Wegens de snelle evenwichtsinstelling en 't gemis aan noemenswaardige onderkoeling, zijn bij dit systeem deze verschillen niet groot.

Binaire smeltlijn van Sb + J.

Gewichts-procenten:		Atoom-procenten:		Ongec. temperatuur.		Gecorr. temperatuur.		Duur der halte in sekonden.
Sb	J	Sb	J	Stolp.	Smpt.	Stolp.	Smpt.	
100.	0.	100.	0.	630.°	—	632.°	—	—
89.5	10.5	90.	10.	163.4	165.8	166.5	168.9	130
79.1	20.9	80.	20.	164.1^{5}	—	167.2^{5}	—	230
75.	25.	76.	24.	165.8	167.2	169.0^{5}	170.4^{5}	330
70.9	29.1	72.	28.	165.9	167.2	169.0	170.3	380
58.7	41.3	60.	40.	165.5	167.	168.5	170.1^{5}	500
48.6	51.4	50.	50.	165.4^{5}	167.1	168.6	170.2^{5}	580
38.7	61.3	40.	60.	165.5	166.	168.4^{5}	168.9^{5}	630
28.9	71.1	30.	70.	165.2	166.8	168.1	169.7	780
24.0	76.0	25.	75.	167.1	167.6	170.3	170.8	—
					Eindstolp.		Eindstolp.	
23.4	76.6	24.4	75.6	160.8	77.9	164.4	78.7	300
22.7	77.3	23.6	76.4	154.9^{5}	79.2	158.3^{5}	79.7^{5}	420
20.5	79.5	21.5	78.5	144.8	79.4	147.	79.7	740
18.8	81.2	19.6	80.4	132.8	79.8	134.2^{5}	80.2	1040
16.5	83.2	17.3	82.7	116.	79.2^{5}	117.7	80.1^{5}	1220
14.2	85.8	14.9	85.1	95.3	79.3	96.5^{5}	80.2	1500
12.4	87.6	13.0	87.0	83.5^{5}	79.3^{5}	84.4^{5}	80.2^{5}	1520
11.3	88.7	11.8	88.2	79.	79.2^{5}	79.8^{5}	80.1	1700
10.7	89.3	11.2	88.8	81.1	79.2^{5}	82.0	80.1^{5}	1480
7.9	92.1	8.3	91.7	91.8^{5}	79.4^{5}	92.8^{5}	80.2	1080
4.3	95.7	4.5	95.5	102.4	78.3	103.7^{5}	79.1^{5}	720
0.9	99.1	1.0	99.0	110.8	76.8^{5}	111.8	77	210
0.	100.	0.	100.	112.1	—	113.3^{5}	—	—

Uit deze bepalingen blijkt, dat *Sb* en *J* bij stolling der binaire smelten slechts *één* verbinding, nl. SbJ_3 vormen. Deze verbinding heeft een scherp smeltpunt van 170°.8 C. Zij mengt zich niet merk-

baar met antimoon: voegt men meer Sb toe, dan met de samenstelling SbJ_3 overeenkomt, dan scheidt zich de smelt in twee vloeibare lagen, van welke de bovenste slechts uiterst weinig verschilt in samenstelling van 't SbJ_3, en de onderste de samenstelling 71,6 % at. proc. Sb en 28.4 % J heeft, gelijk herhaalde analyse van plotseling afgekoelde smelten bewees. De omzettingstemperatuur is 169° C.: bij diè temperatuur zal dus de vloeistof met 28.4 % J onder afzetting van Sb de laag vormen, welker samenstelling practisch niet van SbJ_3 verschilt. Aangezien 't dan volgend eutektikum tusschen die resulteerende laag en zuiver SbJ_3 praktisch

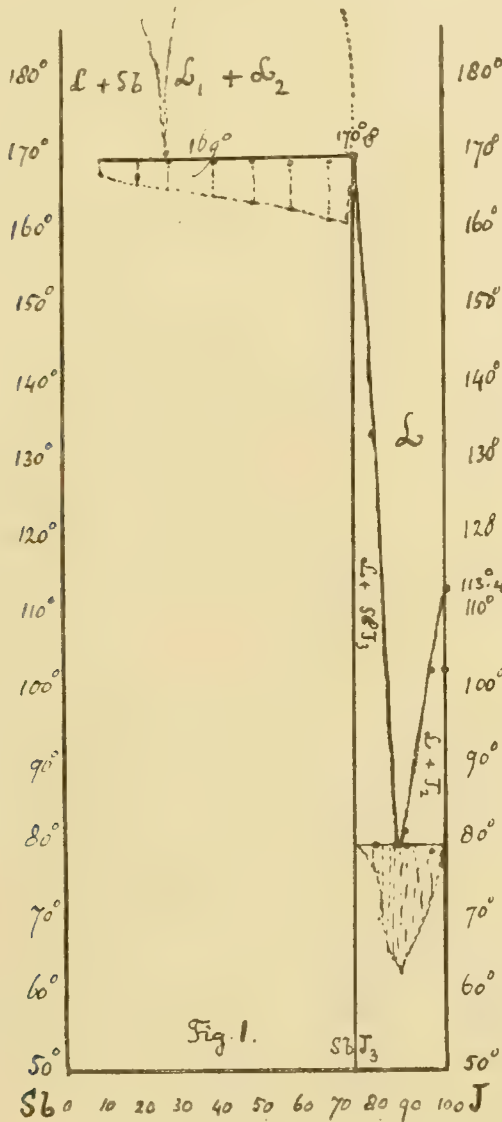


Fig. 1.

samenvalt met 75 % J, superponeeren de haltetijden dus elkaar. Vandaar 't abnormale verloop der tijdlijn.

Het smeltpunt van 't jodium (113.°3[5] C.) wordt door toevoeging van SbJ_3 verlaagd, en wel blijkt 't eutektische punt bij 80° C. en een gehalte van 88,2 at. proc. jodium te liggen. Uit het feit, dat de eutektische afscheiding tot vlak in de nabijheid van 't zuivere jodium gevonden wordt, volgt, dat eene noemenswaardige vorming van vaste oplossingen niet plaats heeft; hetzelfde geldt m.m. voor de mengsels in de onmiddellijke nabijheid van het SbJ_3. De samenstelling der mengsels $SbJ_3 + J_2$ werd na opname der afkoelingskromme telkenmale door direkte analyse bepaald.

De waarde voor de smeltwarmte van zuiver jodium is, volgens eene oude opgave van PERSON (Jahresberichte 1847) 11,7 Kalorieën. Daaruit vindt men voor de molekulaire vriespuntskonstante: 253°,2 C. Door TIMMERMANS (Journ. de Chim. phys. 4. (1906). 171.) werd eene waarde van 252°,13 gevonden. Bij aanname dezer waarde kan men voor de depressie van 't jodiumsmeltpunt door toegevoegd SbJ_3 bedragen vinden, die in goede overeenstemming zijn met de temperatuur op den tak der smeltlijn aan de J-zijde.

Omgekeerd kan men, daar SbJ_3 in de smelt slechts weinig of niet gedissocieerd is, en aannemende, dat jodium daarin oplost als molekulen J_2, voor de molekulaire smeltwarmte van SbJ_3 berekenen: 11 Kalorieën; ze is dus ongeveer gelijk aan die van 't jodium zelf, en K wordt hier: 357° C.

De door PENDLETON voor SbJ_5 gevonden smelttemperatuur van 79° beantwoordt aan de eutektische temperatuur en eene samenstelling van circa 88,2 atoomprocenten jodium. Noch van eene verbinding SbJ_5, noch van eene Sb_2J_4 is langs dezen weg iets te bespeuren.

Er zijn nog proeven gedaan om na te gaan, of zich een dezer verbindingen soms bij lagere temperatuur kon vormen, bijv. in sterk HJ-houdende oplossingen, of als dubbeljodiden, gelijk die van SbJ_3 en $(NH_4)J$, BaJ_2, en RbJ bekend zijn [1]). Tot dusverre echter is 't niet gelukt, zulke verbindingen te verkrijgen, die 't bestaan der veronderstelde jodiden zouden kunnen bevestigen.

§ 3. *Arsenicum en jodium.* Op analoge wijze als zooeven bij de binaire smelten van $Sb + J$ werd aangegeven, is ook 't systeem $As + J$ onderzocht. De resultaten vindt men in onderstaande tabel bijeengebracht.

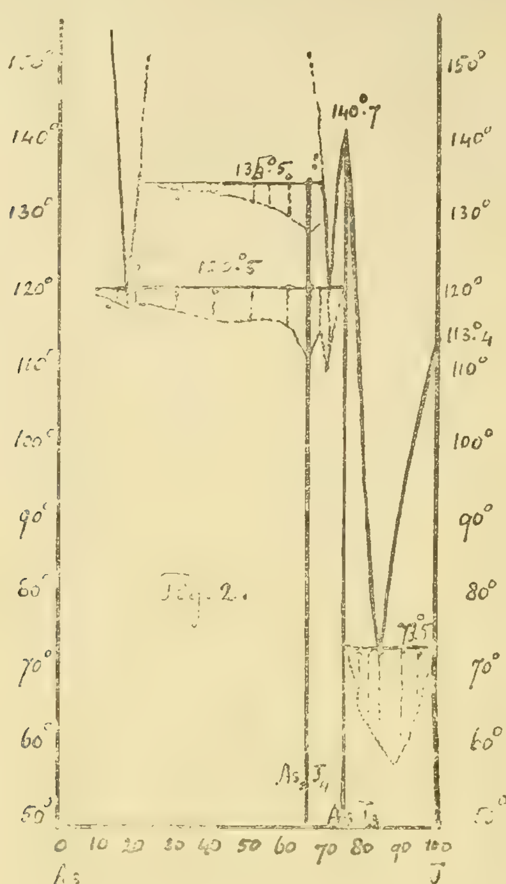
---

1) WHEELER. Zeits. f. anorg. Chem. 5. 253. (1894).

Binaire smeltlijn van As + J.

Gewichts-procenten:		Atoom-procenten:		Ongecorr. Temp.:		Gecorr. Temp.:		Duur van de halte in second. (omgerek. op gelijk aant. at.)	
As	*J*	*As*	*J*	Begin-stolp.:	Eind-stolp.:	Begin-stolp.:	Eind-stolp.:	Van laagste temp.	Van hoogste temp.
100	0	100	0		—		—	—	—
84.2	15.8	90	10	—	—	—	117.3	150	—
70.3	29.7	80	20	120.2	—	122.5	120.5	200	90
68.0	32.0	78.2	21.8	125.0	116.7	127.8	118.9	300	60
57.9	42.1	70	30	128.9	116.8	131.5	119.1	290	90
47.0	53.0	60	40	130.8	117.4	133.5	119.7	380	200
37.1	62.9	50	50	132.2	117.4	134.9	119.7	380	290
28.2	71.8	40	60	132.0	117.7	134.7	120.0	480	370
22.8	77.2	33.33	66.67	130.2	117.8	132.9	120.1	540	310
22.5	77.5	33.0	67.0	131.6	117.3	134.6	119.8	530	400
21.8	78.2	32.0	68.0	134.0	117.3	136.8	119.6	485	490
21.0	79.0	31.0	69.0	133.7	117.0	136.5	119.3	480	
20.2	79.8	30.0	70.0	128.4	118.4	131.1	120.7	600	—
19.0	81.0	28.5	71.5	119.5	119.2	121.8	121.5	1100	—
18.3	81.7	27.5	72.5	126.4	118.8	128.9	121.2	640	—
17.2	82.8	26.0	74.0	134.8	112.2	137.6	114.3	160	—
16.45	83.55	25	75	138.1	—	140.7^{5}	—	—	—
16.3	83.7	24.8	75.2	137.2	70.4	139.9	71.1	70	—
15.9	84.1	24.2	75.8	132.5	72.2	134.9	72.9	250	—
13.2	86.8	20.5	79.5	109.7	71.8	111.4	72.4	740	—
9.4	90.6	14.9	85.1	79.5	72.2	80.3	72.9	1380	—
8.9	91.2	14.1	85.9	73	73	73.7^{5}	73.75	1500	—
7.8	92.2	12.5	87.5	75.8	72	76.6	72.75	1420	—
6.2	93.8	10	90	86.3	71.8	87.2	72.5	1220	—
3.0	97.0	5	95	101.3	71.3	102.6	72.0	850	—
0.3	99.7	0.5	99.5	110.0	68.0	111.7^{5}	—	110	—
0	100	0	100	112.1	—	113.3	—	—	—

Uit deze getallen, welke grafisch in fig. 2 zijn weergegeven, volgt nu, dat er vooreerst eene bij haar smeltpunt stabiele verbinding



AsJ_3 is, en dat dit systeem in hoofdtrekken de eigenaardigheden van het stelsel: $Sb + J$ vertoont. De verbinding AsJ_3 smelt bij 140°,7^5 C. en is in de vloeistof blijkbaar slechts weinig gedissocieerd. Ten tweede is er, bij nadere beschouwing der eventueele mogelijkheden, geene andere interpretatie der verkregen gegevens mogelijk, dan deze: uit de eene der twee vloeibare lagen zet zich eene verbinding As_2J_4 af, die dus m. a. w. *geen* reëel smeltpunt heeft, maar bij 135°—136° tot een komplex van twee niet-mengbare vloeistoffen smelt. De eene laag heeft eene samenstelling die bijna met die van As_2J_4 correspondeert, maar wat meer jodium bevat. Als gemiddelde van verschillende analysen (de J-bepalingen als AgJ en de As-bepalingen volgens de methode van Gooch en Morris [1])) werd voor de samenstelling der bovenlaag gevonden: 79,4°/₀ J (gew.) en 21,6°/₀ As, of

[1]) Gooch en Morris, Zeits. f. anorg. Chem. 25, 227 (1900).

in atoomprocenten: 69.5 % J en 30.5 % As; de onderste laag heeft eene meer variëerende samenstelling, zoodat 't arseengehalte, dat op 70.8 gew. proc. werd gevonden, zeker wat te hoog is. De temperatuur van het eutektikum aan de arseenzijde, verschilt *bijna niet* van die van 't eerste eutektikum, zoodat het den schijn heeft, alsof de eutektische temperatuur van 120°.5 ook verder naar den arseen-kant doorloopt.

Wijst reeds de geheele bouw van 't diagram op het optreden eener binaire verbinding bij samenstellingen, die binnen het gebied der twee vloeibare lagen gelegen zijn, er zijn nog meer argumenten voor het bestaan van As_2J_4 aan te voeren. Vooreerst de duidelijk herkenbare warmte-effekten, die bij mengsels in de nabijheid van 66—68 at. % J, optreden, en die in de figuur als eene schijnbare verhooging van de twee-lagen-temperatuur: 135°.5 voor den dag komen. Ook het verloop der tijd-lijnen spreekt duidelijk voor de boven gegeven verklaringen en maakt den indruk, dat men hier weder met superpositie van twee tijd-effekten te doen heeft.

Het lijdt voorts geen twijfel, dat, wat men tot dusverre voor eene verbinding As_2J_4 heeft aangezien, in werkelijkheid niet anders is geweest dan de bovenlaag, die bij 135°.5 aanwezig is. Volgens BAMBERGER en PHILIPP zou eene verbinding AsJ_2 ontstaan bij 't samensmelten van 1 deel As en 2 deelen J bij 230°, in toegesmolten buizen na verhitting gedurende 7 of 8 uren. Zij vertellen, dat zich „overtollig arsenikum" dan op den bodem der buizen afzet. Bij herhaling hunner proeven bleek, dat 't smeltprodukt 79,73 %, daarna nog eens 79,52 % J bevatte; daar voor AsJ_2 berekend wordt 77,20 %, voor AsJ_3 83,55 %, ligt dus de samenstelling van 't produkt tusschen As_2J_4 en AsJ_3 in.

Vervolgens hebben wij, — evenals B. en P. — getracht om door CS_2 eene verbinding As_2J_4 uit de smeltmassa te verkrijgen. Arbeidend in een CO_2-atmosfeer, bleek zich As af te scheiden; de oplossing vertoonde bepaalde kleurverschillen met die van zuiver AsJ_3, welke verbinding bij koken met CS_2 steeds eene violette kleur aan de gekondenseerde vloeistof (door afgesplitst jodium) pleegt mede te deelen. De vloeistof werd gefiltreerd, in een CO_2-atmosfeer met ijs en keukenzout afgekoeld, en de afgezette kristallen voorzichtig in een CO_2-atmosfeer bij 50° gedroogd. De analyse gaf: 80,11 % en 80,63 % jodium. Deze analysen bewijzen, dat die, overigens homogene, kristallen *meer* As bevatten dan AsJ_3 zelf. Deze proeven nu werden herhaald met smelten, die van begin af aan méér As bevatten, in de hoop, op die wijze door uittrekken met CS_2 wellicht kristallen te kunnen verkrijgen, die nog meer As bevatten, dan de bovengenoemde. Inderdaad gelukte het, om een arseengehalte te konstatee-

ren van 19,23 °/₀ en 19,58 °/₀. De oplossing was kersrood, de kristallen waren donkerrood, en dus anders van kleur, dan die van AsJ_3.

Thans werd een mengsel van AsJ_3 met veel fijn *As* langen tijd gekookt met xylol (138°), onder voortdurend opleiden van CO_2-gas. De gefiltreerde vloeistof werd snel afgekoeld, de moederloog in vacuo verdampt, en 't residu geanalyseerd. Gevonden werd 81,36 °/₀, zoodat ook hier méér *As* aanwezig was in de oplossing, dan met AsJ_3 korrespondeert. Deze proef bewijst duidelijk, dat eene oplossing van AsJ_3 een zeker bedrag aan, — overigens in 't oplosmiddel *on*oplosbaar, *As* vermag op te nemen, om een produkt te vormen, dat méér *As* bevat dan AsJ_3.

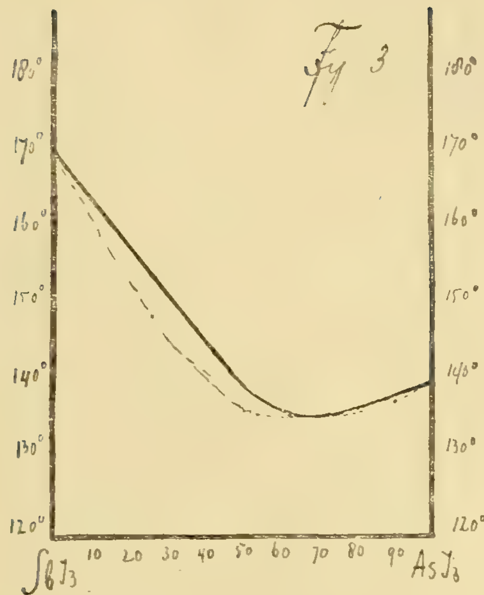
Vroeger was bij 't omkristalliseeren van AsJ_3 uit toluol reeds gevonden, dat 't verkregen produkt steeds meer *As* bevatte, dan aan de normale samenstelling beantwoordt:

Gevonden werden bij diverse proeven: 83,16 °/₀, 83,33 °/₀, 83,05 °/₀ *J*; bij eenmaal omkristalliseeren werd gevonden: 83,02 °/₀, na tweemaal: 83,20 °/₀, na driemaal: 82,77 °/₀ *J*. Men kan zuiver AsJ_3 alléén verkrijgen, wanneer men de stof uit jodiumhoudenden toluol omkristalliseert. Eveneens vindt men bij sublimeering van 't AsJ_3 in een koolzuurstroom steeds eene afsplitsing van jodium, zoodat AsJ_3 tot die verbindingen behoort, welke zéér gemakkelijk in den damp dissocieeren. Uit de smeltfiguur zou juist volgen, dat althans in 't *gesmolten* AsJ_3 relatief geringe dissociatie optreedt.

Derhalve dient men wel aan te nemen, dat er een dissociatie-evenwicht voorhanden is, uitgedrukt door b.v.: $2\,AsJ_3 \rightleftarrows As_2J_4 + J_2$; en evenzoo, dat in de vloeistoffen, waarin men AsJ_3 met *As* heeft saamgebracht, volgens: $8\,AsJ_3 + As_4 \rightleftarrows 6\,As_2J_4$, zich 6 As_2J_4 uit 8 AsJ_3 en As_4 vermag te vormen, — welke laatste reaktie dan dus ook den toestand in de bovenlaag der smelt, bij warmte-afvoer, zou beheerschen. Tot dusverre is 't nog niet gelukt, de verbinding in *zuiveren* toestand in handen te krijgen, maar dat ze *bestaat*, meenen wij niet langer te kunnen betwijfelen.

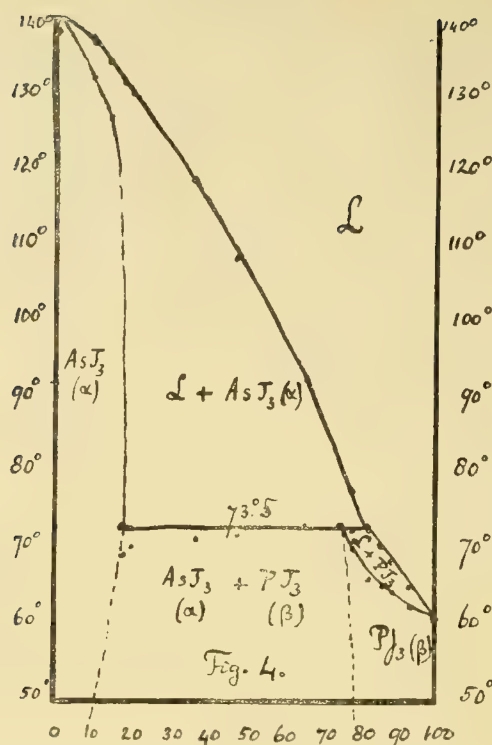
Enkele pogingen, om As_2J_4 in den vorm van „mengkristallen" met P_2J_4 te stabiliseeren, gaven negatief resultaat: een deel van 't arseen zet zich steeds daarbij af.

§ 4. Ten slotte hebben wij gegevens verzameld, om 't gedrag van AsJ_3 en SbJ_3, van AsJ_3 en PJ_3, alsmede dat van SbJ_3 en PJ_3 ten opzichte van elkander, na te gaan. De uitkomsten van de bepaling der binaire smeltlijnen zijn in onderstaande tabellen, alsmede in de fig. 3, 4 en 5 weergegeven.



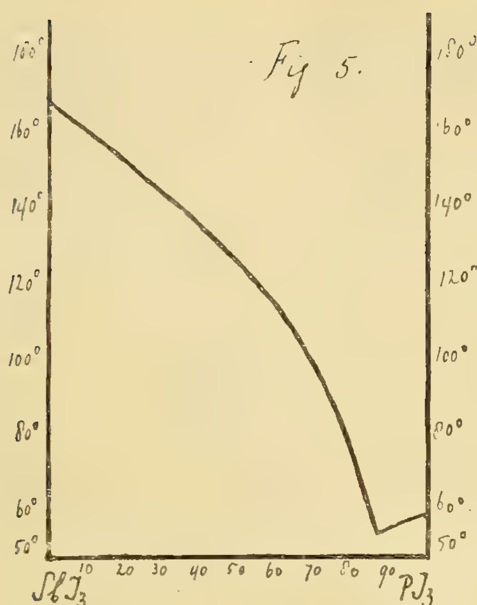
Binaire Smeltlijn van $AsJ_3 + SbJ_3$ (fig. 3).

Samenstelling.		Begin stolp.	Eindsmeltp.	Eindstolp.	Beginsmeltp.
Gew. proc. AsJ_3	mol. proc. AsJ_3	(gecorrigeerd).		(gecorrigeerd).	
0	0	170°.3	170.8	—	—
23.3	25	154°75	156.5	149	—
47.6	50	139.6	140.5	136	135
60.3	62.5	135.9	138.6	135.5	135
66.9	69	135.8^5	138.4	135.5	135
73.2	75	136.3^5	139.1	135	134
86.4	87.5	182.2	140.1	137	135.5
100.-	100.-	140.7^5	—	—	—



Binaire Smeltlijn van $AsJ_3 + PJ_3$ (fig. 4).

Samenst. in Gew. Proc.		Samenst. in Mol. Proc.		Ongecorr. Temp.			Gecorr. Temp.			Duur in seconden: ber. op gelijk aantal molecülen
PJ_3	AsJ_3	PJ_3	AsJ_3	Begin	Halte	Eindst.	Begin	Halte	Eindst.	
0	100	0	100	138.4°	—	—	141.5°	—	—°	—
9.0	91.0	9.9	90.1	134.3	—	ca. 130°	137.1	—	ca.132.5	—
12.8	87.2	14.0	86.0	132.1	—	ca. 125°	134.9	—	ca.127	—
16.8	83.2	18.3	81.7	129.5	68.5	—	132.2	69.1	—	20
18.5	71.5	20.1	79.9	128.1	69.8	—	130.8	70.5	—	30
34.6	65.4	36.9	63.1	116.7	71.0	—	119.0	71.7	—	110
45.6	54.4	48.1	51.9	108.0	71.6	—	109.9	72.3	—	140
63.5	36.5	65.8	34.2	92.1	73.0	—	93.4	73.7	—	250
76.4	23.6	78.2	21.8	77.4	72.3	ca. 70	78.2	73.0	ca. 70.7	240
80.7	19.3	82.2	17.8	72.7	—	ca. 66	73.4	—	ca. 66.5	—
84.6	15.4	85.8	14.2	70.2	—	ca. 65	70.9	—	ca. 65.5	—
87.0	13.0	88.1	11.9	68.1	—	ca. 64	68.75	—	ca. 64.5	—
92.2	7.8	92.9	7.1	64.9	—	ca. 62	65.5	—	ca. 62.5	—
100.-	0.-	100.-	0	60.4	—	—	61.0	—	—	—



Binaire Smeltlijn van $SbJ_3 + PJ_3$ (fig. 5).

Samenstelling in gew. Proc.		Samenstelling in Mol. Proc.		Ongecorr. Temperatuur.		Gecorr. Temperatuur.		Duur v/d 2e halte (in seconden) (ber. op gelijk aantal moleculen).
P J3	Sb J3	P J3	Sb J3	Begin-stolp.	Eind-stolp.	Begin-stolp.	Eind-stolp.	
0	100	0	100	167.1	—	170.3	—	—
2.7	97.3	3.2	96.8	164.3	—	168.0	—	—
8.6	91.4	10.3	89.7	159.1	52.8	162.5^5	53.2^5	100
10.1	89.9	12.1	87.9	157.7	52.5	161.5	52.9^5	—
35.1	64.9	39.7	60.3	135.4	55.8^5	138.0^5	56.3	360
60.4	39.6	65.0	35.0	108.2	55.8^5	110.1^5	56.3	740
83.3	16.7	85.9	14.1	57.9	55.7	58.3^5	56.1^5	900
92.2	7.8	93.5	6.5	—	57.2		57.6^5	920
100	0	100	0	60.4	—	61.0	—	—

Fig. 4 is zonder meer duidelijk: PJ_3 en AsJ_3 vormen eene *isodimorfe mengingsreeks*, met een overgangspunt bij 73°.5 C.

De met beide mengkristallen koëxisteerende vloeistof bevat circa 82 mol. proc. PJ_3, terwijl de grensmengkristallen bij die temperatuur eene samenstelling hebben van circa 75 mol. proc. PJ_3 en 18 mol. proc. PJ_3 resp.; de solidus-lijn loopt aan den AsJ_3-kant zóó steil, dat slechts enkele punten eenigszins nauwkeurig aan te geven waren.

De kristallografische metingen van PJ_3 en AsJ_3 lieten tet dusverre twijfel aan de isomorphie beider verbindingen. Volgens NORDENSKIÖLD [1]) is PJ_3 hexagonaal (of trigonaal?), met $a : c = 1 : 1,1009$, met $\{0001\}$ en $\{10\bar{1}0\}$ uit CS_2 omgekristalliseerd, of met $\{10\bar{1}0\}$, $\{0001\}$ en $\{1012\}$ uit de smelt; tweelingen volgens $\{11\bar{2}2\}$.

Daarentegen AsJ_3 volgens FRIEDLÄNDER [2]): trigonaal, met $a:c=1:2,998$, met basis $\{211\}$, $\{110\}$, $\{411\}$, en volkomene splijtbaarheid parallel $\{111\}$. Deze gegevens voeren inderdaad niet zonder meer tot de aanname eener isomorfie. De smeltproeven bewijzen nu, dat AsJ_3 en PJ_3 inderdaad *verschillende* symmetrie moeten bezitten; het is niet onwaarschijnlijk, dat elk der verbindingen nog eene metastabiele modifikatie vertoont, welke met den stabieleren vorm van het andere lichaam korrespondeert.

Het geval, in fig. 3 voorgesteld ($AJ_3 + SbJ_3$), laat ook weinig twijfel over. Men heeft hier eene isomorfe mengingsreeks met minimale temperatuur.

Het SbJ_3 is trimorf [3]); echter zijn zoowel de rhombische (geelgroene) als de monokliene (groengele) modifikatie metastabiele, monotrope vormen, en slechts onder zéér bijzondere omstandigheden te verkrijgen. Daarentegen zijn de mengkristallen trigonaal, en rood gekleurd, — evenals de stabielere, trigonale, roode modifikatie van het SbJ_3.

Het trigonale SbJ_3 vertoont $\{111\}$, $\{100\}$ en $\{110\}$; de door COOKE aangegeven hoeken zijn echter niet juist, gelijk NEGRI (Rivista di Min. e Crist. ital. Padua **9**. 43. (1891) aantoonde. Voor den hoek α vindt hij 50°40′, terwijl die bij AsJ_3 op 51°20′ werd bepaald.

Een en ander wijst, in verband met de gevonden smeltlijn, wel genoegzaam op eene werkelijk voorhandene isomorfie tusschen beide verbindingen.

Het geval van fig. 5 ($SbJ_3 + PJ_3$) duidt op eene gewone mengingsreeks met eutektische temperatuur bij 56°, en zonder merkbare vorming van vaste oplossingen.

Terwijl dus bij PJ_3 en AsJ_3 reeds eene onderbroken mengingsreeks, met groot hiaat aanwezig was, is de mengbaarheid bij PJ_3 en SbJ_3 geheel verdwenen, of althans tot concentratie's, onmiddellijk bij de assen, beperkt. Een en ander is in stelselmatigen samenhang met den steeds grooter wordenden afstand tusschen de elementen *P As* en *Sb* ten opzichte van elkander.

November 1911. *Anorganisch Chemisch Laboratorium der Rijks-Universiteit te Groningen.*

---

1) NORDENSKJÖLD, Z. f. Krist. **3**, 214 (1897).
2) FRIEDLANDER, Bihang K. Svenska Vet. Acad. Stockholm (1874).
3) COOKE, Proc. Amer. Acad. **13**. 74. (1877); Ref. Z. f. Krist. **2**, 634.

Scheikunde. — De Heer HOLLEMAN biedt eene mededeeling aan namens de Heeren F. E. C. SCHEFFER en J. P. TREUB: „*Dampspanningsbepalingen van het stikstoftetroxyd*".

(Mede aangeboden door den Heer v. d. WAALS).

1. In 1884 publiceerden RAMSAY en YOUNG eene verhandeling over dampspanningsbepalingen van ijs en kamfer [1]). Zij toonden daarin aan, dat statische en dynamische methoden overeenstemmende resultaten opleveren en dat dus evenals de P-T-lijn van vloeistoffen bepaald kan worden uit kookpunts-bepalingen bij varieerenden druk, ook de P-T-lijn van het vast-gas-evenwicht door waarneming van sublimatietemperaturen bij wisselenden druk kan worden gevonden.

Bij een later verricht onderzoek bleek echter, dat vaste stoffen, welke bij haar overgang in dampvorm dissocieeren, in vele gevallen volgens de dynamische methoden dampspanningswaarden leveren, welke van de statisch bepaalde afwijken [2]). Eene uitvoerige bespreking en verklaring van dit gedrag wordt in de dissertatie van VAN ROSSEM gevonden [3]). Bij de verdamping van vaste stof hebben we in dit geval eene superpositie van twee snelheden, de verdampingssnelheid van het molecuul als zóódanig en de snelheid van dissociatie in den damp. Is de eerste snelheid klein t. o. v. de tweede, dan zal op elk oogenblik stabiel evenwicht bestaan tusschen de vaste stof en den haar omringenden damp en zullen volgens beide bepalingsmethoden dezelfde waarden worden gevonden; is echter de eerste snelheid groot t. o. v. de tweede, dan zal de vaste stof omringd zijn door een damp, welke weinig is gedissocieerd, althans minder dan bij de stabiele coëxistentie het geval is; de stof zal dan tot hooger temperatuur opgewarmd kunnen worden dan in het eerstbesproken geval. De dynamisch bepaalde P-T-lijn, waarvan de ligging van de snelheid van verhitting zal kunnen afhangen, zal derhalve bij hooger temperatuur, resp. lager druk liggen dan de statische.

Eene dergelijke afwijking tusschen statisch en dynamisch bepaalde P-T-lijnen is bij vloeistoffen echter niet bekend. We zien hierbij af van de gewoonlijk zeer geringe verschillen, welke kunnen optreden, doordat de kokende (of sublimeerende) stof een zekeren overdruk moet uitoefenen om zijn damp naar de omringende ruimte uit te zenden, waardoor de stof dus eene iets hoogere temperatuur aanne-

---

[1]) Phil. Trans. **175**. 37 (1884).

[2]) Phil. Trans. **177**. 71 (1886).

[3]) VAN ROSSEM. Dissertatie en Z. ph. Ch. **62**, 257 (1908). Zie ook Z. ph. Ch. **72**. 458 (1910).

men moet, overeenkomend met den iets hoogeren druk in de onmiddellijke omgeving; de boven beschreven verschillen zijn van geheel andere orde van grootte. Het stikstoftetroxyd, dat ook door RAMSAY en YOUNG in hun boven beschreven onderzoek werd betrokken, levert volgens hen overeenstemming in de volgens beide methoden verrichte bepalingen; deze conclusie is gebaseerd op de in de volgende tabel verzamelde waarnemingen:

TABEL I.

T	P (in millimeters kwik) statisch	P (in millimeters kwik) dynamisch	T	P (in millimeters kwik) statisch	P (in millimeters kwik) dynamisch
— 26	68.6		— 4.3		204.5
— 25.2	69.6		— 3.1	225.3	
— 21.0	84.6		0.0		257.5
— 19.35		86.5	2.2		291.0
— 19.1	96.0		4.0		316.5
— 18.15		91.8	5.7		344.0
— 18.0	96.0		7.9		390.5
— 17.0	101.6		9.7		426.0
— 14.6		113.5	11.4		467.5
— 13.0	132.2		12.1		483.0
— 12.7		127.0	13.9	536.8*	
— 11.5	149.4		14.2		536.0
— 11.0	150.2		15.8		578.5
— 10.0	155.7	147.5	17.0		613.5
— 9.6	152.0		18.5		660.5
— 8.7	161.7		19.6	687.1*	
— 8.0	167.5		20.9		738.5
— 6.7		177.0	21.5		752.0
— 5.3	200.0				

De in bovenstaande tabel genoemde statische waarden werden verkregen door gebruik te maken van de samendrukbaarheid van een groot glasreservoir, gevuld met kwik en voorzien van een nauwe capillair; de verschuiving van den kwikmeniscus in de capillaire buis levert een maat voor den druk, door het stikstoftetroxyd tegen het

reservoir uitgeoefend. De beide waarnemingen, welke van een * zijn voorzien, zijn niet direct gemeten, maar zijn gevonden door het drukverschil te bepalen tusschen 0° en de temperaturen 13.9 en 19.6, waarbij werd aangenomen, dat statisch en dynamisch bepaalde druk bij 0° zouden overeenstemmen. Een eventueel aanwezig verschil tusschen de waarden bij 0° volgens beide methoden verkregen, zou derhalve een correctie op de beide bedoelde bepalingen noodzakelijk maken. Een blik op bovenstaande tabel moet ons werkelijk tot de conclusie voeren, dat zoo er verschil tusschen de bepalingen in beide reeksen aanwezig is, dit stellig gering zal zijn en waarschijnlijk door den bovengenoemden overdruk zal kunnen worden verklaard. De dynamische bepalingen leveren bovendien een zeer regelmatig verloopende P-T-lijn en juist deze regelmaat doet reeds verwachten, dat de snelheid van het homogene dampevenwicht groot zal zijn t. o. v. die van de verdamping, daar anders eene variatie in de snelheid van werken, zooals boven reeds werd aangeduid, waarschijnlijk een invloed op de regelmaat der waarnemingen ten gevolge zou hebben gehad.

In den laatsten tijd is echter eene verhandeling van GUYE en DROUGININE [1]) verschenen, waarin enkele dampspanningsbepalingen van het stikstoftetroxyd worden vermeld; deze waarden, welke langs statischen weg werden verkregen, wijken echter merkbaar af van de dynamisch gevonden waarden van RAMSAY en YOUNG; de lijn van GUYE en DROUGININE ligt bij lager temperatuur, resp. hoogeren druk dan die van RAMSAY en YOUNG en vooral treden deze afwijkingen sterk op den voorgrond in het temperatuurgebied, waar slechts de beide met een * in bovenstaande tabel aangegeven statische waarden zijn opgegeven.

Waren derhalve deze beide indirect gevonden waarden niet juist, die van GUYE en DROUGININE daarentegen wel, dan zouden we in het stikstofperoxyd een voorbeeld hebben gevonden, waarbij de snelheid in het homogene evenwicht niet (zooals gewoonlijk het geval is) zeer groot is t. o. v. de verdampingssnelheid.

Dit laatste was voor ons aanleiding naar eene statische methode te zoeken om de dampspanningen van het stikstoftetroxyd nauwkeurig te kunnen bepalen en de bovenbedoelde tegenstrijdigheid op te heffen.

Te meer was een dergelijk onderzoek aanlokkend, daar de P-T-lijn van het stikstoftetroxyd volgens de bepalingen van GUYE en DROUGININE een buigpunt bezit. Dampspanningslijnen van enkelvoudige stoffen hebben voor zoover bekend zonder uitzondering P-T-lijnen, welke alle convex zijn t. o. v. de temperatuuras. Bij een dissocieerende stof

---

[1]) Journ. de Ch. ph. 8. 473 (1910).

als het stikstoftetroxyd, waarvan het inwendig dampevenwicht tusschen de moleculen N_2O_4 en NO_2 door tal van onderzoekingen nauwkeurig bekend is, lijkt echter het optreden van een dergelijk buigpunt niet onmogelijk. Indien we immers het stelsel NO_2—N_2O_4 als een pseudobinair stelsel beschouwen, dan zullen we verwachten, dat de dampspanningslijn van het NO_2, welke dus de coëxistentie zou aangeven tusschen vloeistof en damp, welke beide uitsluitend uit moleculen NO_2 bestaan, bij hoogeren druk, resp. lagere temperaturen ligt dan de spanningslijn van het N_2O_4, zooals in figuur 1 is aan-

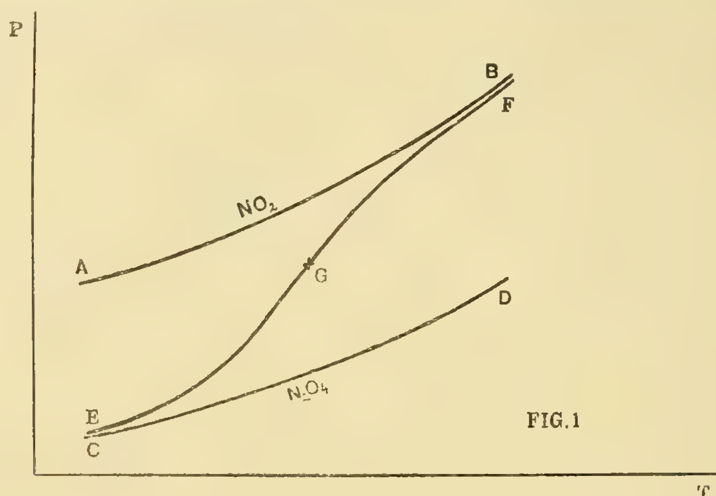


FIG. 1

gegeven. De spanningslijn, welke de stabiele coëxistentie van de evenwichtsvloeistof en damp aanwijst zal bij lage temperatuur dicht bij de N_2O_4 lijn liggen, bij hoogere, daar de dissociatie endotherm verloopt, daarentegen de NO_2 lijn kunnen naderen en zoodoende aanleiding kunnen geven tot een buigpunt G. De lijn van GUYE en DROUGININE vertoont een dergelijk buigpunt werkelijk tusschen 0° en het kookpunt. Het leek ons ook om deze reden van belang de dampspanningsbepalingen uitvoerig te herhalen, daar het bij nauwkeurige kennis dezer waarden tevens mogelijk is de verandering van den dissociatiegraad van den damp langs de coëxistentielijn met behulp der gegevens betreffende het inwendig dampevenwicht te berekenen, zooals hier onder zal blijken.

2. De reden, dat onze kennis van de dampspanningen van het stikstoftetroxyd nog gering is, is in de eerste plaats te zoeken in de heftige werking, welke tusschen N_2O_4 en kwik optreedt, ook al zijn beide door phosphorpentoxyd gedroogd; het gebruik van een kwikmanometer, waarbij het kwik van den manometer tevens als afsluit-

vloeistof dienst doet, is dientengevolge uitgesloten. GUYE en DROUGININE hebben deze moeilijkheid vermeden door tusschen den kwikmanometer en het vat met stikstoftetroxyd een luchtkussen te brengen, zoodat de druk van het stikstoftetroxyd door de lucht op den manometer werd overgebracht. Deze methode heeft echter stellig nadeelen. Zelfs al zouden we afzien van het oplossen van lucht in het stikstoftetroxyd, levert eventueele vermenging van lucht met het gasvormige tetroxyd reeds drukverhooging. De bepalingen kunnen slechts dan juist zijn, indien de damp in de onmiddellijke nabijheid van de vloeistof (resp. vaste stof) zuiver tetroxyd is en de lucht dus niet tot zoover is doorgedrongen.

We hebben om bovengenoemde redenen van het gebruik van een kwikmanometer afgezien. RAMSAY en YOUNG verichtten hunne statische bepalingen, zooals boven werd vermeld, door gebruik te maken van de samendrukbaarheid van een dunwandig glasreservoir. Terwijl we nu in Mei van dit jaar naar eene dergelijke methode van drukmeting zochten, welke op de deformatie van een dunnen glaswand berust, verscheen eene verhandeling van JACKSON [1]), waarin een glasmanometer werd beschreven, welke hem in staat had gesteld drukkingen beneden één atmosfeer tot in tienden van millimeters kwik te bepalen. Deze glasveer, berustend op het principe van den Bourdonschen metaalbarometer, welke in tegenstelling met de vroeger voorgestelde modellen na eenige oefening gemakkelijk en snel kan worden gemaakt, levert een zeer bruikbaar apparaat voor dampspanningsmetingen van stoffen, welke zooals stikstoftetroxyd met kwik reageeren. Wij hebben de gedaante, gevoeligheid en grootte van den glasmanometer op tal van wijzen gevarieerd en zijn er in geslaagd de methode zoodanig te wijzigen, dat het mogelijk is dampspanningsbepalingen ook bij hoogeren druk uit te voeren. In deze mededeeling willen we de bepalingen, verricht tot drie atmosferen, bespreken; de beschrijving der proeven bij hoogeren druk, welke reeds tot ongeveer 60 atmosferen, zijn uitgevoerd en zoo mogelijk nog tot den kritischen druk worden voortgezet, zal met de bepaling (langs anderen weg) van de kritische temperatuur (158°,2) tot eene volgende mededeeling worden uitgesteld.

3. *Glasmanometer voor drukkingen beneden drie atmosferen.*

De gedaante van den glasmanometer, welke door ons werd gebruikt, is weergegeven in fig. 2; ze komt overeen met fig. 2 van de geciteerde verhandeling van JACKSON. Een glazen buisje van ongeveer 5 mM. uitwendige doorsnede wordt aan één zijde uitgetrokken; dicht bij

[1]) Journ. Chem. Soc. **99** 1066 (1911).

het uitgetrokken einde wordt de buis opgeblazen en uitgetrokken tot den vorm van een ellipsoïde, welke daarop door éénzijdige verhitting

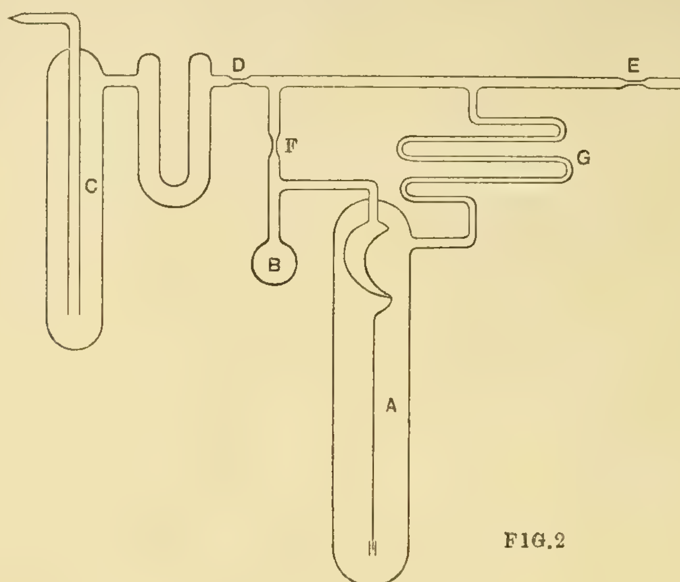


FIG. 2

in de gedaante van fig. 2 wordt gebracht. Bleek nu eene drukverhooging van enkele millimeters kwik een duidelijken uitslag van de naaldvormige verlenging ten gevolge te hebben, dan werd de glasveer in een wijd vat A gesmolten, zooals zonder verdere omschrijving uit fig. 2 duidelijk zal zijn. Op de wijde buis A zijn twee merkteekens aangebracht, zoodanig, dat bij gelijke in- en uitwendige drukking het uiteinde van de naald zich juist tusschen beide merkteekens bevindt; ook kan men op de éene zijde een merkteeken, op de andere zijde een schaaltje aanbrengen om eventueele afwijkingen van den nulstand na ijking van het schaaltje gemakkelijk te kunnen bepalen. Daar we ons voor ons doel met eene nauwkeurigheid van ca. 1 mM. kwik volkomen konden tevredenstellen, hebben we nog geen pogingen gedaan den manometer gevoeliger te maken. Het is echter o. i. stellig mogelijk (o. a. met verbeterde afleesinrichting — zie Jackson) de nauwkeurigheid tot tienden van millimeters kwik op te drijven.

4. *Bereiding van het stikstoftetroxyd en vulling van de toestellen.*

De stof werd bereid volgens de methode, door Guye en Drouginine aangegeven, door NO, ontwikkeld uit eene oplossing van natriumnitriet met behulp van matig verdund zwavelzuur en gedroogd door zwavelzuur en phosphorpentoxyd, met op gelijke wijze gedroogde zuurstof te laten samenkomen; de dampen van N_2O_4 worden daarop na een herhaald contact met phospórpentoxyd in een buis, in koolzuur

en alcohol geplaatst, gecondenseerd. Gewoonlijk werden bij de bereiding twee dergelijke buizen gebruikt; een in beide reservoirs ingesmolten binnenbuis leverde dan tevens de gelegenheid het verkregen praeparaät, dat, voor het geval NO een oogenblik in overmaat in het gasmengsel aanwezig was, groen of blauw gekleurd is, met zuurstof te behandelen. De eventueel aanwezige groene of blauwe tint wordt, indien het praeparaat is gesmolten, gemakkelijk en in korten tijd verwijderd.

De met stikstoftetroxyd gevulde reservoirs werden daarna door afsmelten (waartoe reeds vooraf capillaire vernauwingen in den toestel waren aangebracht) van het overige deel van den geheel uit glas bestaanden bereidingstoestel gescheiden; steeds werd hierbij zorg gedragen, dat het reservoir een buis met phosphorpentoxyd behield.

In fig. 2 is een dergelijk reservoir *C* afgebeeld, dat na opensnijden van een capillair puntje en aansmelten bij *D* aan de rest van den toestel is verbonden; het tetroxyd is bij deze bewerking door koolzuur en alcohol bevroren. *A* stelt de reeds in § 3 beschreven manometer voor, *B* het vat, dat voor opname van het tetroxyd dient; de geheele toestel werd nu bij *E* met een GAEDE-pomp verbonden en, terwijl het reservoir op —80° afgekoeld bleef, geëvacueerd. Na dichtsmelten van de capillaire vernauwing bij *E* werd een deel van het stikstoftetroxyd van *C* naar *B* overgedistilleerd en werd, nadat beide vaten *C* en *B* weer tot —80° waren afgekoeld, de verbinding bij *D* afgesmolten.

Er restte nu nog de capillaire vernauwing bij *E* in een met de GAEDE-pomp verbonden en leeggezogen caoutchoucslang te breken, de vernauwing bij *F* af te smelten, wat door de glasveer *G* mogelijk gemaakt werd, en onder langzaam opwarmen van *B* door *E* voortdurend zooveel lucht toe te laten, dat de wijzer zich niet te veel van de merkstreepen verwijdert om breken van den toestel te voorkomen.

5. *Drukmeting.*

De druk werd voor temperaturen beneden kamertemperatuur bepaald door *B* te omgeven met een groot vacuumvat, gevuld met alcohol, welke door inwerpen van stukjes vast koolzuur op de gewenschte temperatuur werd gebracht en gehouden; een roerder zorgde voor de gelijkmatigheid der temperatuur in het vacuumvat. De temperaturen werden op een ANSCHÜTZ-thermometer, welke met behulp van stollend ijs en kwik was gecontroleerd, afgelezen. De druk werd bepaald met behulp van een met *E* (fig. 2) door caoutchouc verbonden kwikmanometer.

Voor de bepalingen bij temperaturen boven kamertemperatuur werd de geheele toestel tot F in een groot waterbad ondergedompeld en de druk, welke door inpompen van lucht, met behulp van een fietspomp [in het rechter gedeelte van den toestel werd verkregen, bij inspelen van de naald tusschen de merkstrepen op een $2^1/_2$ Meter langen kwikmanometer afgelezen.

Ten slotte zij hier vermeld, dat ter controle der methode een niet gevuld toestel, waarbij F en G met caoutchouc waren verbonden, op verschillende druk en temperatuur werd gebracht en werd geconstateerd, dat in geen geval een merkbare verandering van den stand van den wijzer op het schaaltje optrad, zoodat de nulstand van temperatuur en druk onafhankelijk bleek te zijn.

6. *Resultaten.*

De verkregen resultaten zijn in de volgende tabel vereenigd; de drukkingen zijn aangegeven in mM. kwik van 0° en zoo noodig gecorrigeerd op 45° N.B.

TABEL II.

Evenwicht Vast-Gas		Evenwicht Vloestof-Gas			
T	P (mM. kwik)	T	P (mM. kwik)	T	P (mM. kwik)
— 36	18	— 23	70	16.5	608
— 28	34	— 20	85	19.2	690
— 23	53	— 18	96	21.45	770
— 20	70	— 15	115	24.3	873
— 14	114	— 13	128	27.4	1007
— 10.8	146	— 10.8	146	29.55	1108
		— 6.9	180	32.55	1263
		— 5.3	198	35.65	1447
		— 2.6	227	39.0	1668
		— 0.6	256	41.15	1825
		+ 0.8	276	43.2	1982
		4.1	328	45.65	2189
		7.7	393	47.2	2329
		11.0	463	48.7	2478
		12.4	497		
		15.0	565		



Fig. 3.

Uit bovenstaande tabel en de daarbij aansluitende graphische voorstelling Fig. 3 is duidelijk, dat de $P-T$ lijn van het stikstoftetroxyd een volkomen normale gedaante vertoont; van het optreden van een buigpunt is in het onderzochte temperatuurtraject geen sprake. Vergelijken we deze statisch gevonden waarden met volgens

beide methoden bepaalde waarden van RAMSAY en YOUNG, wat voor drukkingen beneden één atmosfeer mogelijk is, dan blijken beide reeksen van waarnemingen zoo goed als samen te vallen. Ook de beide indirect bepaalde statische waarden, welke in Tabel I met een * zijn aangegeven, wijken niet merkbaar van onze waarnemingen af. Onze waarnemingen vertoonen derhalve dezelfde afwijkingen van de waarnemingen van GUYE en DROUGININE, als in § 1 betreffende de waarnemingsreeks van RAMSAY en YOUNG is vermeld. Tevens zal bij vergelijking van beide tabellen duidelijk zijn, dat onze bepalingen van het evenwicht: onderkoelde vloeistof—damp overeenkomen met de waarnemingen van RAMSAY en YOUNG bij dezelfde temperaturen verricht. Prof. RAMSAY was zoo welwillend ons op een desbetreffende vraag mede te deelen, dat deze waarnemingen werkelijk met onderkoelde vloeistof, niet met vaste stof waren verricht [1])

Indien de waarnemingen van RAMSAY en YOUNG en de onze graphisch worden afgezet, blijkt een gering verschil tusschen beide reeksen op te treden; de afwijking is echter te klein om daaraan o. i. waarde te kunnen hechten. De dynamisch gevonden lijn (*R.* en *Y.*) ligt meest bij iets hooger temperatuur resp. lager druk dan onze statische lijn; de afwijkingen kunnen misschien door den reeds in § 1 genoemden overdruk bij de dynamische bepalingen worden verklaard.

Uit het bovenstaande concludeeren wij derhalve, dat de instelling van het homogene evenwicht zóó snel verloopt, dat bij de distillatie het homogene evenwicht voortdurend ingesteld blijft en wij kunnen ons derhalve volkomen met RAMSAY en YOUNG's conclusie betreffende de resultaten der beide methoden vereenigen.

De dynamische bepalingen zijn alle beneden één atmosfeer verricht; bij hoogeren druk is derhalve eene vergelijking tusschen beide methoden niet mogelijk.

Het bovengenoemde geringe verschil tusschen de dynamische en statische bepalingen treedt natuurlijk ook in de waarde van het kookpunt aan den dag. Terwijl RAMSAY en YOUNG voor het kookpunt 21.7° vonden, levert onze lijn 21.2°. De afwijking tusschen deze beide waarden is klein in vergelijking met de sterk schommelende waarden, welke in de literatuur worden gevonden en welke

[1]) Door GUYE en DROUGININE wordt opgemerkt (l.c. 498), dat RAMSAY en YOUNG in overeenstemming met hen geen knik tusschen de lijnen van het vloeistof-gas resp. vast-gas-evenwicht hebben gevonden. Deze conclusie is onjuist wegens de in den tekst vermelde reden, dat R. en Y. slechts evenwichten tusschen vloeistof en gas, resp. onderkoelde vloeistof en gas hebben onderzocht. In de in het stuk van G. en D. geciteerde waarnemingen van R. en Y. schijnen enkele drukfouten voor te komen.

alle langs dynamischen weg zijn bepaald. Een overzicht is mogelijk door het volgende tabelletje.

TABEL III.

Statisch	22.5° (750 mM.) (NADEJDIN)
21.2° (zie boven)	25°—26° (HASENBACH)
Dynamisch	26° (GAY-LUSSAC)
21.6° (THORPE)	26° (GEUTHER)
21.7° (RAMSAY)	26° (BRUNI en BERTI)
22° (PELIGOT)	28° (DULONG)

De evenwichten tusschen de vaste stof en de gasphase stellen zich veel langzamer in dan die tusschen vloeistof en gas. Om het snijpunt van de vast-gaslijn met de dampspanningslijn in fig. 3 te kunnen aangeven hebben we van het evenwicht vast-gas uitgaande door langzame opwarming het smeltpunt onder den verzadigden dampdruk bepaald. Het optreden van de eerste geringe hoeveelheid vloeistof had plaats bij —10.8°. Daar de smelting zeer langzaam verloopt hebben we de massa langen tijd tusschen —11° en —10° gehouden; eindelijk konden we waarnemen, dat ook de laatste hoeveelheid vaste stof bij —10.8° verdween. Bij de smelting trad dus geen waarneembaar smelttraject op. Eene vergelijking tusschen het door ons gevonden smeltpunt onder den verzadigden dampdruk met de smeltpunten, welke in de literatuur worden opgegeven, volgt hieronder.

TABEL IV.

— 9° (PÉLIGOT)	— 10.95° (BRUNI en BERTI)
— 9.6° (GUYE en DROUGININE)	— 11.5° tot — 12° (MÜLLER)
— 10.14° (RAMSAY)	— 13.5° (FRIETSCHE)
— 10.8° (zie boven)	

Uit bovenstaand overzicht blijkt onze waarde voor het smeltpunt met die van BRUNI en BERTI overeen te komen en lager te liggen dan de beide eveneens in den lateren tijd gevonden smeltpunten door RAMSAY en GUYE. Terwijl men in het algemeen stellig aan de smeltpunten des te meer waarde moet toekennen naarmate ze hooger zijn gelegen, voor zoover althans vorming van mengkristallen is uitgesloten, lijkt ons toch de door ons gevonden waarde niet minder waarschijnlijk dan de beide laatstgenoemde om de volgende redenen.

De bepaling van GUYE en DROUGININE werd uitgevoerd met een pentaanthermometer, waarbij een correctie van ongeveer twee graden noodig was voor den uitstekenden draad, wat althans een gedeelte van het gevonden verschil kan verklaren. Door RAMSAY werd het smeltpunt bepaald voor een onderzoek der vriespuntdalings constante, welke natuurlijk onafhankelijk is van de absolute waarde van het smeltpunt; ook bij het hiervoor gebruikte toestel zal een uitstekende draad waarschijnlijk onvermijdelijk zijn geweest.

Tevens hebben wij eene hoeveelheid stikstofperoxyd bereid op de wijze, welke door RAMSAY wordt aangegeven, door samenvoegen van N_2O_3, bereid uit sterk salpeterzuur en arseentrioxyde, met sterk salpeterzuur en phosphorpentoxyd. De ontkleuring van het N_2O_3 treedt spoedig op, wanneer eene voldoende hoeveelheid van het uit salpeterzuur en phosphorpentoxyde gevormde N_2O_5 aanwezig is. De verkregen vloeistof werd van het gevormde phosphorzuur en den overmaat P_2O_5 afgegoten en een vijftal fracties hieruit door distillatie door een phosphorpentoxydbuis in met capillairen voorziene buisjes opgevangen. Bij geen dezer fracties werd een eindsmeltpunt gevonden, dat hooger lag dan 10.9°, ook al bedroeg het waarneembaar smelttraject slechts enkele tienden graden. Bij deze bepalingen, welke werden verricht in een bad van koolzuur en alcohol, dat door inwerpen van stukjes koolzuur langen tijd constant kon worden gehouden, werden de buisjes onder voortdurend schudden zeer langzaam opgewarmd; de temperatuur werd op een Anschützthermometer, waarvan de kwikdraad geheel in het bad was ondergedompeld, afgelezen.

Geschiedde het opwarmen met een snelheid van ongeveer 0.1° per minuut, dan werd ondanks schudden der buisjes een merkbaar te hoog gelegen smeltpunt gevonden. Of het smeltpunt van het N_2O_4 van de voorgeschiedenis kan afhangen en de afwijkingen misschien door vorming van mengkristallen van N_2O_4 en NO_2 kan worden verklaard, zal tot een later onderzoek van Prof. SMITS en één onzer moeten worden uitgesteld.

§ 7. Het stikstoftetroxyd mag met recht het klassieke voorbeeld der dissociatie worden genoemd. Met de experimenteele bepaling en vooral met de theoretische beschouwingen en berekeningen hebben zich tal van chemici en physici beziggehouden. Als basis voor deze berekeningen dienen de dampdichtheidsbepalingen van in dissociatie verkeerend N_2O_4 bij wisselende temperatuur en druk. Uit deze bepalingen, waarvan die van de gebroeders NATANSON [1]) de meest nauw-

[1]) Wied. Ann. **24** 454 (1885); **27** 606 (1886).

keurige zijn, zijn door verschillende theoretici verschillende uitdrukkingen voor de dissociatieconstante als functie van de temperatuur voorgesteld. De groote variatie in de voorgestelde formules is grootendeels toe te schrijven aan de verschillende waarden, welke aan de soortelijke warmten van het NO_2 en N_2O_4 worden toegeschreven. Daar deze in haar afhankelijkheid van de temperatuur niet voldoende bekend zijn, is het onmogelijk deze betrekking anders dan globaal te bepalen.

Onder die berekeningen, welke het meest nauwkeurig zijn uitgevoerd, dienen die van SCHREBER [1]) in de eerste plaats te worden genoemd.

Met behulp van zijne omgerekende uitdrukking:

$$log \frac{4\ x^2}{1-x^2}\ \frac{P}{T} = 9.13242 - \frac{2866.2}{T},$$

welke de waargenomen dichtheden met voldoende nauwkeurigheid weergeeft, kan dus bij gegeven temperatuur en druk de dissociatiegraad worden berekend.

Wij hebben deze berekeningen uitgevoerd voor de druk- en de temperatuurwaarden langs de P—T lijn om een indruk te krijgen van de verandering van den splitsingsgraad van het N_2O_4 langs de dampspanningslijn. Vooraf is immers van dit verloop weinig te zeggen; eene verhooging van temperatuur bij constanten druk zal, daar de dissociatie endotherm verloopt, de splitsing bevorderen, verhooging van druk daarentegen tegengaan. Langs de P—T lijn gaat nu steeds verhoogde temperatuur met verhoogden druk gepaard en het blijft de vraag, welke invloed de grootste is. Deze overweging had ons ook reeds in verband met de beschouwing van § 1 tot de mogelijkheid van een buigpunt in de P—T lijn gevoerd. Het volgens § 6 niet aanwezig zijn van een buigpunt in de P—T lijn in het door ons onderzochte temperatuurgebied correspondeert hier met eene geleidelijke verandering van den dissociatiegraad als functie van T langs de P—T lijn; uit onderstaande tabel blijkt, dat de dissociatiegraad met de temperatuur toeneemt, dat m. a. w. de stijgende temperatuur een grooteren invloed uitoefent op de splitsing dan toenemende druk op de vorming der N_2O_4-moleculen.

TABEL IV.

T	x	T	x
—20	8	20	15
—10	9	30	18
0	11	40	20
10	13	50	23

[1]. Z. ph. Ch. 24 651 (1897).

Het zal misschien overbodig zijn er nog speciaal den nadruk op te leggen, dat deze waarden van den dissociatiegraad, in bovenstaande tabel in procenten uitgedrukt, slechts als globaal bedoeld zijn, daar de formule van SCHREBER slechts een benaderingsformule is en deze waarden bovendien door extrapolatie zijn gevonden naar het gebied, waar de in evenwicht verkeerende gasphase haar condensatiepunt bereikt; voor een overzicht van het beloop van den dissociatiegraad en de laatstgenoemde conclusie is het bovenstaande tabelletje echter o. i. voldoende nauwkeurig.

Anorg. Chem. Laboratorium der Universiteit Amsterdam.

Scheikunde. — De Heer HOLLEMAN biedt namens den Heer A. SMITS een mededeeling aan: *„Het systeem IJzer-Koolstof”.*

(Mede aangeboden door den Heer J. D. VAN DER WAALS).

Nadat BAKHUIS ROOZEBOOM [1]), geleid door zijn theorie der mengkristallen, zijn opvatting omtrent het systeem ijzer-kool had uiteengezet, zijn van verschillende zijden stemmen opgegaan om er op te wijzen, dat, hoewel de beschouwingen van BAKHUIS ROOZEBOOM in hooge mate tot een beter inzicht in dit zoo belangrijke stelsel hebben bijgedragen, zijn opvattingen in een enkel beteekenisvol punt met de praktijk in tegenspraak zijn.

BAKHUIS ROOZEBOOM had n.l. gemeend voornamelijk uit proeven, van ROBERTS AUSTEN te mogen afleiden, dat de mengsels met méér dan 2 °/₀ C., bij stabiel evenwicht, in de buurt van 1000° een ingrijpenden verandering moeten ondergaan.

ROBERTS AUSTEN had n.l, gevonden, dat de lijn, die de oplosbaarheid van cementiet in ijzer aangeeft, van lagere temperaturen komende, niet verder dan tot ± 1000° was te vervolgen en nu meende BAKHUIS ROOZEBOOM dit te moeten toeschrijven aan de ontleding van cementiet. Bij warmtetoevoer zou zich hier n.l. deze omzetting afspelen.

Cementiet → martensiet + grafiet,

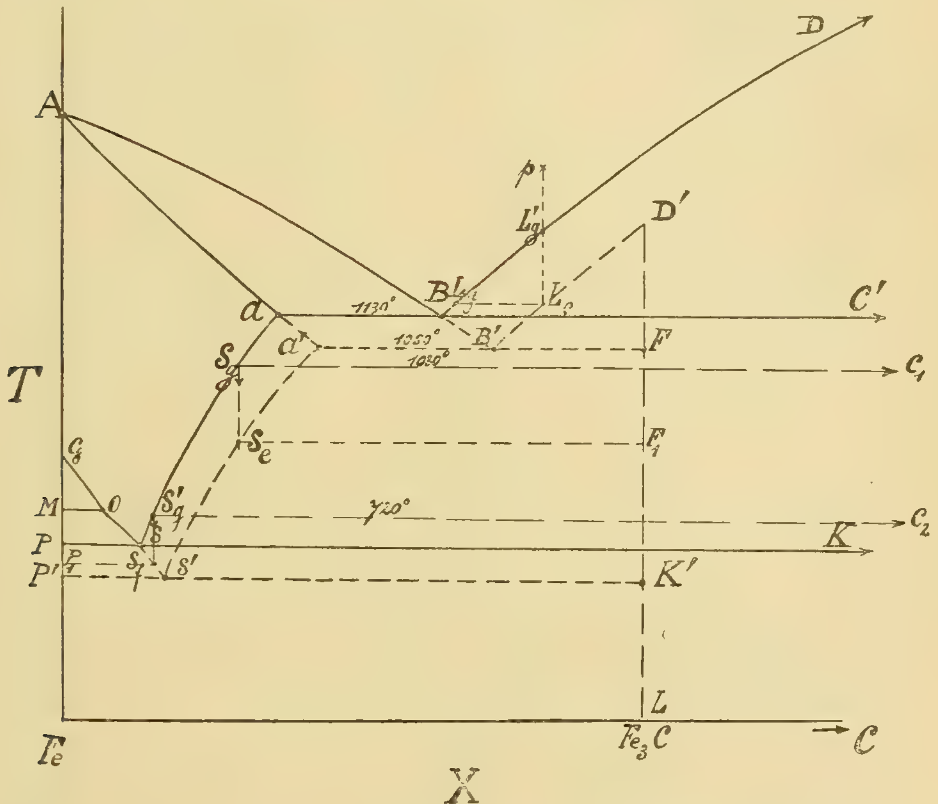
waardoor zich onder ± 1000° aan het gebied van martensiet + grafiet twee andere tweephasen-gebieden zouden moeten aansluiten n.l. een gebied voor martensiet + cementiet en een gebied voor cementiet + grafiet.

Onder ± 1000° zou dus cementiet als stabiele phase kunnen optreden en de cementiet-vorming zou beneden deze temperatuur vollediger moeten plaats vinden, naarmate het stelsel langzamer

[1]) Zeitschr. f. physik. chem. 34, 437 (1900).

afkoelt. De praktijk leerde echter juist het tegenovergestelde, zoodat de aanname, dat *cementiet* in het stelsel *ijzer-koolstof* als stabiele phase zou kunnen optreden door mannen uit de praktijk ten stelligste is tegengesproken. Ik meen dan ook met CHARPY, BENEDICKS en anderen te mogen aannemen, dat, daar waar *cementiet* in het stelsel ijzer-koolstof wordt aangetroffen, dit altijd metastabiel is.

Bij deze aanname wordt, zooals bekend kan worden geacht, het *T.X* diagram als in de hier onderstaande figuur schematisch is aangegeven.



Maar hiermede is het probleem nog niet opgelost, want een feit is het, dat cementiet zich vormen kan in de *vaste* ijzer-koolstof mengsels door deze te verhitten tot temperaturen zelfs eenige honderde graden beneden de eutectische temperatuur gelegen. Vrede kunnen wij dan ook eerst dan met de nieuwe *TX* figuur hebben, wanneer het zooeven genoemde verschijnsel is verklaard.

Voordat ik tot deze verklaring overga, wil ik eerst de interessante proeven van ROYSTON[1], vermelden, waarbij de besproken comentietvorming ten duidelijkste bleek. ROYSTON werkte met smeedbaar gietijzer, dat verkregen was door gietijzer op 850° te verhitten en daarop

in een zuurstofvrije atmosfeer uiterst langzaam te laten afkoelen. Bij dit proces, dat het *Blackheartproces* wordt genoemd, wordt een konglomeraat van ferriet en grafiet verkregen, en het cementiet is dus volkomen als phase verdwenen. Te verwachten is hierbij, dat ferriet naast een weinig koolstof een spoor ijzercarbied in oplossing zal bevatten. Met groote waarschijnlijkheid kunnen wij nu aannemen, dat dit konglomeraat een gefixeerde toestand is, die bij een temperatuur onder die van het mengkristallen eutecticum (dus onder circa 700) een evenwichtstoestand was.

Nu vond ROYSTON, dat, wanneer dit smeedbaar gietijzer drie uren op 720° verhit en daarna betrekkelijk snel werd afgekoeld zich cementiet gevormd had, hetgeen uit de volgende analysecijfers duidelijk blijkt.

	Grafiet.	*C* als Fe_3C
Samenstelling voor de verhitting	3.5 %	spoor
„ na „ „	2.65	0.85

Bij een volgende proef werd een nieuwe hoeveelheid smeedbaar gietijzer op 1030° verhit; zij bleek toen, zooals hieronder is aangegeven, na afkoeling een grootere hoeveelheid gebonden koolstof te bezitten.

	grafiet.	C als Fe_3 C.
Samenstelling vóór de verhitting . .	3.5 %	spoor
„ na „ „ . .	2.0°	1.5 %

Bij het micrografisch onderzoek werd nu volkomen in overeenstemming met bovenstaande analyseuitkomsten perliet, cementiet en grafiet gevonden. Deze resultaten laten dus ten duidelijkste zien, dat men bij verhitting van een konglomeraat van ijzer en grafiet op temperaturen *onder* het beginsmeltpunt van het mengsel gelegen, cementietvorming kan krijgen. Dit feit nu, dat op het eerste gezicht in lijnrechte tegenspraak is met de aanname, dat cementiet altijd meta-stabiel is, heeft men tot heden niet weten te verklaren, en toch is het m.i. niet moeilijk aan te toonen, dat deze tegenstrijdigheid slechts schijnbaar is en dat er een zéér voor de hand liggende verklaring voor te geven is.

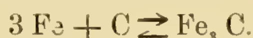
In mijn theorie der allotropie [2]) heb ik er reeds op gewezen, dat, wanneer met uit een homogene phase afhankelijk van de wijze van werken *verschillende* stoffen als nieuwe phasen krijgen kan, in het algemeen aangenomen zal moeten worden, dat de molecuulsoorten die tot de vorming van deze verschillende stoffen aanleiding geven van te voren reeds in de homogene phase aanwezig waren.

Daar zich nu uit een bepaald vloeibaar mengsel van ijzer en

[1]) Journ. Iron and steel Institute 1, 166 (1897).

[2]) Kon. Akad. v. Wetenschap. 26 Maart 1910, 898.

grafiet bij langzaam afkoelen grafiet en bij snel afkoelen cementiet afscheiden kan, zullen wij moeten aannemen, dat in het vloeibare mengsel *altijd* behalve koolstof ook ijzercarbied aanwezig zal zijn, welke stoffen met het ijzer het volgende innerlijk evenwicht in de homogene vloeistofphase vormen.



$$3\,Fe + C \rightleftarrows Fe_3\,C.$$

Nemen wij aan, dat wij van den toestand P uitgaan en de homogene vloeistofphase afkoelen, dan zal, wanneer de afkoeling langzaam verloopt bij $L'g$ de grafiet-afscheiding beginnen. Hieruit volgt, dat bij deze temperatuur het innerlijke evenwicht in de vloeistofphase zóó gelegen is, dat de *koolstof* juist haar verzadigingsconcentratie heeft bereikt, en niet het *ijzercarbied*.

Bij temperatuurverlaging zal nu het innerlijke evenwicht door tweeërlei invloeden worden verschoven. Beschouwen wij deze invloeden afzonderlijk, dan kunnen wij opmerken, dat het homogene evenwicht in de eerste plaats naar links wordt verschoven door de afname der koolstofconcentratie, waarbij dus het ijzercarbied al meer en meer dissocieert en in de tweede plaats zal de temperatuurdaling een verschuiving bewerken.

Is de vorming van ijzercarbied in de vloeistof endotherm, dan zal ook de temperatuurdaling een dissociatie van het ijzercarbied veroorzaken, zoodat het in dit geval kan verwacht worden, ofschoon niet met volkomen zekerheid, dat de homogene phase bij geen enkele temperatuur verzadigd zal worden t. o. v. ijzercarbied. [1])

Was de vorming van ijzercarbied in de vloeistof echter exotherm dan zou het mogelijk zijn, dat de temperatuurinvloed ging praedomineeren, en de vloeistof bij een gegeven temperatuur niet alleen tenopzichte van grafiet, maar ook ten opzichte van cementiet verzadigd werd, zoodat zich dan bij *lagere* temperaturen inplaats van grafiet cementiet als stabiele vaste phase zou gaan afzetten. Uit het feit, dat dit niet gebeurt mogen wij echter niet besluiten tot het endotherm zijn der besproken reactie, want in de eerste plaats zou het mogelijk zijn, dat genoemd verschijnsel uitbleef, doordat de carbiedvorming te zwak exotherm was en in de tweede plaats zou het kunnen zijn, dat door het te spoedig optreden van het eutectische punt het genoemde verschijnsel slechts in metastabielen toestand te realiseeren zou zijn. De vraag of de vorming van ijzercarbied in de vloeibare phase exotherm of endotherm is, laat zich dus uit de waargenomen verschijnselen niet beantwoorden en het is

[1]) Zeker is dit niet, want de afname der oplosbaarheid zou kunnen overheerschen, en dan zou toch verzadiging t.o.v. ijzercarbied kunnen optreden.

ook voor het hier volgende betoog niet bepaald *noodzakelijk* een aanname daaromtrent te doen. Tot hier is aangenomen, dat het vloeibare mengsel P langzaam werd afgekoeld; onderstellen wij nu echter het geval, dat er snel wordt afgekoeld, dan is het mogelijk, dat de grafietafscheiding achterwege blijft en zich cementiet als vaste phase afzet, maar nu is het de vraag, hoe men zich dit moet verklaren.

Zonder de door mij gemaakte onderstelling van het bestaan van een innerlijk evenwicht zou dit verschijnsel even raadselachtig zijn als het nu verklaarbaar is. Blijft n.l. de grafiet-afscheiding achterwege, dan zal bij dezelfde temperatuur het innerlijke evenwicht in de vloeistofphase tengevolge van de grootere koolstof concentratie meer naar rechts liggen dan in het geval dat grafiet-afscheiding wel had plaatsgegrepen en daardoor is het mogelijk, dat de vloeistofphase oververzadigd wordt ook ten opzichte van cementiet en dit laatste zich bij L_c zal kunnen afzetten,

Waarom nu de vloeistof, die oververzadigd is ten opzichte van grafiet en cementiet en nog wel het sterkst ten opzichte van grafiet, niet deze phase, maar cementiet zal afscheiden hangt hiermede samen, dat de toestand van de onderkoelde vloeistof een zoodanige is dat daaruit het gemakkelijkst het metastabiele evenwicht ontstaat [1]). Wij zien dus uit het voorgaande, dat de aanname van een innerlijk evenwicht in de vloeistofphase een zeer plausibele verklaring van het hier besproken verschijnsel geven kan.

In mijn theorie der allotropie heb ik verder de zeer voor de hand liggende onderstelling gemaakt, dat, wanneer men bij de coexistentie van een vloeistofphase met een mengkristalphase of bij de coexistentie van twee mengkristalphasen reden meent te hebben aan te nemen, dat één van de coexisteerende phasen in innerlijk evenwicht verkeert in de andere coexisteerende phase eveneens innerlijk evenwicht zal voorkomen.

Dragen wij deze beschouwing op het systeem ijzer-koolstof over, dan kunnen wij opmerken, dat daar de vloeistofphasen op de lijn AB coexisteeren met de mengkristallijn Aa, deze laatste vaste phasen zich eveneens in innerlijk evenwicht zullen bevinnen. Maar dan geldt dit ook voor het geheele mengkristalgebied en dan zijn martensiet-mengkristallen niet anders dan vaste oplossingen van grafiet en cementiet in ijzer en deze drie stoffen zullen ook in deze vaste phase een innerlijk evenwicht kunnen vormen.

---

[1]) Ik kom hier op een veelvuldig waargenomen verschijnsel waaruit OSTWALD een *Gesetz der Umwandlungsstufen* heeft willen afleiden. Daar deze belangrijke kwestie het onderwerp van een volgende mededeeling zal uitmaken, wordt er hier niet verder op ingegaan.

Hieruit volgt, dat ook in de mengkristallen op de lijn Sa en in die op $S'a'$ innerlijk evenwicht heerschen kan en deze conclusie stelt ons nu in staat de waarnemingen van ROYSTON te verklaren.

Onderstellen wij nl., dat smeedbaar gietijzer langen tijd op 1030° is verhit, zoodat zich het stabiele evenwicht tusschen martensiet-mengkristallen S_l en grafiet C_1 heeft ingesteld en koelen wij nu niet langzaam genoeg af, dan is het mogelijk, dat de grafiet-afscheiding geheel of gedeeltelijk achterwege blijft, waardoor de mengkristalphase niet de lijn as maar een anderen weg volgt, b.v. $S_q\,S_c$ en nu is het mogelijk, dat het innerlijke evenwicht door de grootere koolstofconcentratie in de vaste phase zooveel *meer* naar den carbiedkant gelegen zal zijn, dan bij het stabiele evenwicht met grafiet bij dezelfde temperatuur, dat de vaste phase ook ten opzichte van cementiet oververzadigd wordt en zich dit laatste in S_c afscheidt.

Nu is het natuurlijk mogelijk, dat ook de cementietafscheiding vertraagd kan worden, maar daar dit niet tot de vorming van nieuwe phasen aanleiding geeft is dit hier van geen beteekenis.

Is de afkoeling niet te snel, dan zal bij circa 690° het metastabiele mengkristallen-eutecticum worden bereikt, waar de omzetting


martensiet → ferriet + cementiet,

plaats heeft en daar de oorspronkelijke samenstelling van de martensiet mengkristalphase S_q rechts van die van het eutecticum S' ligt, zullen de structuurelementen perliet + cementiet gevonden moeten worden en daarnaast natuurlijk grafiet, dus juist wat waargenomen werd.

Het is duidelijk, dat het bijzondere van het hier besproken verschijnsel hierin bestaat, dat, hoewel de martensiet-kristallen met grafiet in kontakt zijn bij niet zéér langzame afkoeling geen of geen voldoende hoeveelheid grafiet zich afscheidt.

Nu is echter reeds meerdere malen gekonstateerd, dat een oververzadigde vloeistof in kontakt met de stof ten opzichte waarvan de vloeistof oververzadigd is, soms betrekkelijk langen tijd oververzadigd blijven kan. Ik heb dit waargenomen bij het onderzoek van het stelsel aether-anthrachinon, doch alleen in de gevallen de vloeistofphase zéér viskeus was.

Wanneer men nu niet met een viskeuse vloeistofphase, maar, zooals hier, met een vaste oplossing te doen heeft, zal genoemd vertragings verschijnsel des te eerder kunnen optreden.

Het zal nu wel geen nadere toelichting behoeven, waarom ROYSTON, toen hij niet tot 1030°. maar tot 720° verhitte, na afkoeling minder cementiet moest vinden. Mogelijk is het, dat hij toen niet op de lijn $a's'$, maar op de lijn ss' in sf is terecht gekomen, zoodat zich eerst α-ijzer afzette.

Verder meen ik, dat het duidelijk is, waarom men tot heden wel de temperatuur van het metastabiele, maar geen enkelen keer die van het stabiele mengkristallen-eutecticum heeft waargenomen. Om het stabiele evenwicht tusschen martensietmengkristallen en grafiet tot het punt S te vervolgen is een zóó langzame afkoeling noodzakelijk, dat een thermische bepaling geheel onmogelijk is. De eenige methode, die misschien een betrouwbaar resultaat zal opleveren, is de dilatometrische, wanneer voor de hier bedoelde transformatie een actieve katalysator gevonden zal zijn.

Deze beschouwingen lijken mij niet zonder belang, omdat zij algemeen van toepassing zijn en een plausibele verklaring geven van den onderlingen samenhang tusschen het innerlijke evenwicht in een homogene phase en het heterogene evenwicht, dat daaruit kan ontstaan.

Anorganisch Chemisch Laboratorium der Universiteit.

Amsterdam, 19 Nov. 1911.

Scheikunde. — De Heer BEIJERINCK biedt, namens de Heeren J. BÖESEKEN en H. WATERMAN eene mededeeling aan: „*Over een biochemische methode ter bepaling van kleine hoeveelheden salicylzuur naast een overmaat p-oxybenzoëzuur.*"

(Mede aangeboden door den Heer A. F. HOLLEMAN).

Ter gelegenheid van een onderzoek over de verhouding, waarin o. en p. oxybenzoëzuur ontstaan bij de reactie van KOLBE, waarvan de details in het proefschrift van den Heer WATERMAN nader zullen worden beschreven, was door ons waargenomen, dat het para-zuur (en ook het meta-) door de penicillium glaucum als koolstofvoedsel kon worden gebruikt.

Daar het salicylzuur een remmenden invloed op den groei van het organisme uitoefent, hebben wij getracht op het verschillend gedrag dezer isomeren een quantitatieve bepalingswijze te baseeren.

Voor kleine hoeveelheden salicylzuur is ons dit gelukt, zoodat de methode ons van dienst is geweest voor de quantitatieve bepaling van het zuurmengsel, dat bij de reactie van KOLBE ontstaat, wanneer daarbij van kaliumphenolaat wordt uitgegaan.

Wordt een waterige 0.3 $^0/_0$ opl. van p-oxybenzoëzuur, waarin zich bovendien 0.05 $^0/_0$ kaliumhydrophosphaat, 0.05 $^0/_0$ chloorammonium en 0.02 $^0/_0$ magnesiumsulfaat bevinden (de oplossing der anorg. zouten moet even zuur reageeren) gesterilizeerd, op laboratorium-

temperatuur afgekoeld, en zorgvuldig geënt met een penicillium-cultuur, dan vertoont zich, onder dezelfde omstandigheden, steeds een volkomen gelijk ontwikkelingsverschijnsel, waarbij men van dag tot dag dezelfde verschillen waarneemt.

Door toevoegen van bepaalde hoeveelheden salicylzuur, wordt dit ontwikkelingsbeeld op constante wijze veranderd. Zeer kleine hoeveelheden veroorzaken in het begin een kleine vermeerdering van den groei; van hoeveelheden boven 1 $^0/_0$ af begint een duidelijke remming.

Ter uitvoering maakt men in gelijke ERLENMEYER-kolfjes volkomen gelijke en versch bereide oplossingen van p-oxybenzoëzuur met anorganische zouten, waaraan men opklimmende hoeveelheden salicylzuur toevoegt, sterilizeert door opkoking en ent na afkoeling met een geringe hoeveelheid van dezelfde penicillium-cultuur. Tegelijkertijd wordt een 0.3 $^0/_0$ oplossing van het te onderzoeken mengsel, die overigens gelijk behandeld wordt aan den penicilium aangeboden, en met de schaal van standaard-oplossingen vergeleken.

De methode is dus eenigszins te vergelijken met een colorimetrische. Zij lijkt zeer subjectief, dit is echter schijnbaar; de proef loopt n.l. over verscheidene dagen, zoodat men de waarnemingen door herhaling elk oogenblik kan controleeren.

Daarenboven zijn de eerste ontwikkelingsverschijnselen meestal zeer duidelijk te zien, en het tijdstip daarvan wordt door klimmende hoeveelheden salicylzuur steeds verder verschoven.

Een ander bezwaar tegen de methode zou haar te groote gevoeligheid kunnen zijn; kleine hoeveelheden van andere stoffen, die bij de reactie van KOLBE kunnen ontstaan, zouden eveneens stoornis kunnen geven.

Wij hebben echter kunnen aantoonen, dat van alle oxy-verbindingen, die daarbij kunnen ontstaan, het salicylzuur alleen den remmenden invloed uitoefent.

Men moet echter zorgen van zuiver phenol uit te gaan, daar de methylgroep wèl schadelijk werkt.

De oplossing der anorganische zouten mag niet te lang bewaard worden; het is ons gebleken, dat een oplossing, die eenige maanden in een glazen flesch had gestaan een remmend bestanddeel had opgenomen, waarvan ons de natuur overigens onbekend is.

Wij geven hier in de eerste plaats een overzicht van enkele standaardoplossingen.

De kolfjes bevatten alle 50 ccm. oplossing, zij hadden een inhoud van ongeveer 200 ccm. De proeven werden in het laboratorium genomen, alleen werd er voor zorg gedragen, dat de kolfjes op een

Geënt op 17 Januari.

N⁰.	1	2		3		4	5
Hoeveelheid zuur p- / o-	0.1507 gr. / 0.....	0.1502 / 0.0004		0.1502 / 0.0019		0.1499 / 0.0074	0.1507 / 0.0178
20 Januari	+	+	>1	+	=1	—	—
23 »	++	++		++		+	—
25 »	+++	+++		+++		++	—

Geënt op 24 Januari.

N⁰.	6	7	8	9	10	11
Hoeveelheid zuur p- / o-	0.1501 / 0.....	0.1494 / 0.0023	0.1494 / 0.0046	0.1492 / 0.0068	0.1493 / 0.0082	0.1499 / 0.0132
26 Januari	+	+	—	—	—	—
27 »	++	++	+	+	?	—
28 »	+++	+++	++	++ <8	+	—
30 »	+++	+++	+++	++	++ <9	+

zwak verwarmde plaats en in het donker kwamen te staan. De waarnemingen geschieden met het bloote oog of hoogstens gewapend met een gewone loupe.

Men kan volgens deze methode hoeveelheden salicylzuur tusschen 1 en 10 % in een overmaat p-oxybenzoëzuur, met eeu nauwkeurigheid van iets meer dan 1 % absoluut, bepalen. Deze nauwkeurigheid is niet groot maar toch niet veel minder dan die, welke bereikt wordt bij de meeste onderzoekingen over het gelijktijdig

Geënt op 27/9 1911.

No.	1	2	3	4	Mengsel v. onbekende samenstelling	
Hoeveelh. zuur p- / o-	0.1503 / 0	0.1507 / 0.0020	0.1505 / 0.0043	0.1506 / 0.0062	0.1493	0.1500
2 Oct. '11	++	+	< 2	< 3	Ontwikkeld als tusschen 1 en 2	
3 » »	Alle flinker ontwikkeld, maar van 1→4 minder wordend				»	
4 » »					»	

ontstaan van isomeren (zie HOLLEMAN „Die direkte Einführung etc.")

Wij hebben daarna het volgens KOLBE verkregen zuurmengsel aan het biochemisch onderzoek onderworpen; een voorproefje had ons doen zien, dat de schimmel er zich na eenige dagen op ontwikkelde, zoodat de hoeveelheid salicylzuur in ieder geval gering was.

Uit dit experiment volgt, dat er in ieder geval minder salicylzuur dan $1^1/_3$ % in het mengsel aanwezig was.

Wij hebben dit nu nog door een tweede reeks bevestigd, waarbij wij aan de kolfjes met het mengsel volgens KOLBE, klimmende hoeveelheden salicylzuur toevoegden, op die wijze contrôleerde elk volgend kolfje zijn voorganger.

Geënt op 24/10 '11

No.	1	2	3	4	5	6	
Hoeveelh. zuur p-	0.1505	0.1503	0.1507	0.1505	0.1500	0.1500	
Hoeveelh. zuur o-	0	0.0021	0.0045	0.0056	0.0082	0.0102	
27 Oct. '11	++	+	+ < 2	+ < 3	?	—	
No.		*a*	*b*	*c*	*d*	*e*	*f*
Hoev. Kolbe's mengsel		0.1497	0.1503	0.1504	0.1495	0.1501	0.1495
Hoev. salicylz.		0	0.0024	0.0047	0.0060	0.0082	0.0101
Ontw. op 27 Oct.		+	+ < *a*	+ < *b* tusschen 4 en 5 maar met duidelijken groei	? iets > 5	—	—

Wij zien inderdaad, dat *alle* kolfjes met het mengsel van KOLBE zich gedroegen als de kunstmengsels, waarin ongeveer 2 milligram salicylzuur meer was; wij mogen daaruit dus het besluit trekken, dat dit inderdaad het geval was, zoodat wij nu met zekerheid kunnen zeggen, dat deze hoeveelheid ongeveer, maar niet ten volle, 2 milligram of $1^1/_3$ % is.

Ten overvloede hebben wij dit resultaat bevestigd door een der methoden door HOLLEMAN beschreven („Die direkte Einführung etc.") en wel de extractie-methode (l. c. p. 17—26), op het mengsel van KOLBE toe te passen.

Daartoe werd het mengsel met droge benzol, waarin salicylzuur gemakkelijk oplost, uitgeschud, de zuren door titratie bepaald, en van dit getal de hoeveelheid opgelost p-oxybenzoëzuur afgetrokken. Daar de oplosbaarheid van para- door ortho-zuur wordt gewijzigd, was deze invloed experimenteel vastgesteld en kon de hoeveelheid opgelost para-oxyzuur graphisch gecorrigeerd worden. Langs dezen weg vonden wij 1.1 en 1.2 %.

Het is wel zeker dat deze methode voor uitbreiding vatbaar is, vooral omdat wij over een groote verscheidenheid van organismen kunnen beschikken en wij zoo noodig de hoedanigheid van het organisch voedsel nog in vele richtingen kunnen wijzigen.

In dit geval hebben wij kunnen volstaan met het macroscopisch waarnemen van het groeiverschijnsel in de oplossing, het spreekt dus ook vanzelf dat de techniek der methode in vele richtingen kan verfijnd worden.

Delft, 1 Nov. *Org. Chem. Lab. der Technische Hoogeschool.*

Scheikunde. — De heer Beyerinck biedt namens de heeren J. Böeseken en H. Waterman eene mededeeling aan: „*Over de werking van eenige benzolderivaten op de ontwikkeling van penicillium glaucum.*"

(Mede aangeboden door den Heer A. F. Holleman).

1. Het in de vorige mededeeling vermelde onderzoek omtrent de werking van penicillium glaucum op de oxybenzoëzuren is door ons in verschillende richting uitgebreid.

In de eerste plaats was dit noodzakelijk, omdat wij meerdere gegevens moesten hebben over de betrouwbaarheid der quantitatieve salicylzuur-bepaling. Er kunnen bij de reactie van Kolbe enkele andere verbindingen ontstaan, die een storenden invloed op de ontwikkeling van het organisme kunnen hebben.

In de tweede plaats had ons de tegenstelling tusschen een orthobenzolderivaat éénerzijds en de para- en metaderivaten anderzijds getroffen, omdat de ortho- en para-derivaten in andere gevallen meestentijds tegenover de meta-derivaten staan.

Daar deze laatste tegenstelling door den aard van den benzolring veroorzaakt wordt [1]), zoo moet deze natuurlijke tegenstelling in dit geval door een andere overvleugeld worden.

[1]) Holleman en Böeseken Versl. Kon. Ak. v. Wet. 24 Dec. 1909, p. 535.

Het zou voor de hand liggen dit afwijkend gedrag in verband te brengen met de groote dissociatie-constante van het salicylzuur; maar dit is ongetwijfeld *niet* de oorzaak, daar de sterker gedissocieerde verbindingen: 2.4-; 2,3-; 2.6-dioxybenzoëzuur en zelfs 2.3.4- en 2,4,6-trioxybenzoëzuur niet of minder remmend bleken te werken, terwijl het veel zwakkere benzoëzuur en met name de toluylzuren de ontwikkeling van het organisme nog in sterker mate bleken tegen te gaan.

Wij hebben daarom nagegaan of de theorie van H. MEYER[1]) en E. OVERTON[2]) ons een bevredigende verklaring van het verschijnsel kon geven. Deze theorie gaat uit van het denkbeeld, dat de wijzigingen, die er in het vet- of lecithine-achtige gedeelte van het organisme intreden in de eerste plaats van invloed zullen zijn op een verandering der verschillende functies. Is dus een stof gemakkelijker oplosbaar in vet dan in water, dan kan zij reeds daardoor een narkotische werking uitoefenen, omdat ze zich in het vetachtige gedeelte zal ophoopen.

Door den verdeelingscoëfficient te bepalen van een groot aantal stoffen tusschen water en olijfolie en dezen te vergelijken met de narkotische werking kon, door de genoemde onderzoekers, de theorie aan een uitgebreid feitenmateriaal worden getoetst, en zelfs kon door MEYER worden aangetoond, dat, wanneer door temperatuursverandering de verdeelingscoëfficient gewijzigd werd, de narkotische werking in den volgens de theorie te verwachten zin werd beïnvloed.

Inderdaad bleek ons, dat, terwijl de verdeelingscoëfficient van salicylzuur tusschen olijfolie en water bij $25° = \mathbf{11.8}$ was, dezelfde grootheid voor *p*-oxybenzoëzuur $= \mathbf{0,6}$ en voor *m*-oxybenzoëzuur $= \mathbf{0,4}$ bedroeg.

Wij hebben vervolgens een aantal andere benzolderivaten op hunne werking op de ontwikkeling van den penicillium onderzocht, waarna wij van een aantal hunner ook den verdeelingsfactor tusschen olijfolie en water hebben bepaald.

In alle gevallen hebben wij een duidelijk parallellisme tusschen remmende werking en grootte van den verdeelingsfactor geconstateerd.

Het onderzoek bracht verder nog eenige feiten omtrent maxima van ontwikkeling van den penicillium in oplossingen van verschillende koolstofderivaten aan het licht, die ons niet onbelangrijk voorkomen. Zij steunen ook de MEYER-OVERTON'sche theorie.

---

[1]) H. MEYER. Zur Theorie der Alkoholnarkose. Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmakol. **42** p. 109 (1899) en **46** p. 338 (1901) Zie ook C. ARCHANGELSKY **46** p, 347.

[2]) E. OVERTON. Studiën über die Narkose. Zugl. ein Beitrag zur allgem. Physiologie Fischer. Jena (1901).

De Methode.

2. Daar de door ons gevolgde biochemische methode eenigszins afwijkt van de gebruikelijke en uitmunt door grooten eenvoud, moge een korte beschrijving volgen.

De proeven werden altijd uitgevoerd in uitgestoomde Erlenmeijer-kolfjes van ongeveer 200 ccm. inhoud, waarin een oplossing werd gebracht van 50 ccm. water bevattende $^1/_{20}$ % kaliumphosphaat, $^1/_{20}$ % NH_4Cl en $^1/_{50}$ % magnesiumsulfaat, welke zoo noodig met een spoor phosphorzuur werd aangezuurd. Hierin werd opgelost de te onderzoeken stof òf alleen in wisselende hoeveelheden, òf deze in stijgende hoeveelheden toegevoegd aan een standaard van p-oxybenzoëzuur van meestal ongeveer 150 mg. en overigens voorzien van hetzelfde anorganisch voedsel. De oplossingen werden op de gewone wijze gesterilizeerd en geënt met een rein-cultuur van penicillium glaucum, die meestal gekweekt was op p-oxybenzoëzuur of protocatechuzuur als koolstofbron. Daarna werden ze in een broedstoof geplaatst op 28°—29° en van dag tot dag waargenomen. De enting geschiedde steeds op dezelfde wijze, zoodanig dat er slechts zeer weinig van het materiaal werd ingebracht.

De oplossing der anorganische zouten mag niet te lang gestaan hebben, daar het ons gebleken is, dat eene die een half jaar gestaan had een remmenden invloed op de ontwikkeling van den schimmel uitoefende (zie vorige med.).

De kolfjes waren goed geaereerd en de broedstoof gesloten, zoodat de proeven in het donker plaats vonden.

Zooals in onze vorige mededeeling vermeld is, was de voortgang van de ontwikkeling steeds volkomen normaal; in de vele reeksen van proefnemingen kwam het hoogst zelden voor dat een enkel kolfje een abnormaal verschijnsel vertoonde; bij zoo'n uitzondering deden zich dan tegelijkertijd meerdere abnormaliteiten voor, zooals sterke kleuring, enz.

3. Bij de proeven over de remmende werking werd behalve een (soms meer) standaard-oplossing met zuiver p-oxybenzoëzuur een aantal dezer oplossingen, maar nu voorzien van stijgende hoeveelheden van de te onderzoeken stof, aan den penicillium aangeboden, gedurende een reeks dagen waargenomen en met elkander vergeleken. Het moment waarop de ontwikkeling van het organisme begon, was in de heldere oplossing met zeer groote scherpte waarneembaar.

Op deze wijze kon worden waargenomen of eenzelfde hoeveelheid van verschillende stoffen de ontwikkeling min of meer vertraagde,

resp. welke hoeveelheid eener stof noodig was om de ontwikkeling binnen een bepaalden tijd (b.v. 3—10 dagen) te beletten.

Wanneer de ontwikkeling intrad, was, over een tijdsverloop van eenige dagen, de remmende werking nog zeer goed waarneembaar en vergelijkbaar, zoodat de observaties voortdurend konden worden herhaald en gecontroleerd.

Uit alles blijkt, dat de penicillium een bij uitstek geschikt materiaal voor deze proefnemingen is door den kalmen groei van het organisme en zijn merkwaardig aanpassingsvermogen aan allerlei koolstof houdend materiaal, hetgeen toch gepaard gaat aan een voldoende gevoeligheid.

4. Behalve deze proeven, die dus de werking betreffen van verschillende stoffen op den groei van het organisme in een overmaat van één zeer bepaalde koolstofbron werd nagegaan of bedoelde stoffen (die zoodanig gekozen waren, dat hun chemische bouw een vrij groote overeenstemming met elkander en met de koolstofbron vertoonde), zelve als koolstofbron konden fungeeren, en wanneer dit het geval was, hoe of de ontwikkeling afhankelijk was van de hoeveelheid dezer stoffen.

Tot dit doel werden opklimmende hoeveelheden der bedoelde stoffen, gemengd met bovengenoemd anorganisch voedsel, aan den penicillium aangeboden en werd de groei van het organisme, als boven, gedurende een reeks van dagen waargenomen. Veelal bevonden zich verschillende reeksen tegelijker tijd in de broedstoof, zoodat de resultaten onmiddellijk met elkander konden worden vergeleken.

5. Wij hebben onder 3 reeds op eenige voordeelen dezer methode gewezen; het belangrijkste ervan is wel, dat iedere andere koolstofbron, dan juist degene die men bestudeeren wil, zorgvuldig vermeden wordt, zoodat men ervan verzekerd kan zijn, dat alle ontwikkeling gebonden is aan de aanwezigheid van de te onderzoeken stof en niet aan de koolstof van den voedingsbodem.

Wij hadden ons nog overtuigd, dat het koolzuur uit de atmosfeer alléén niet voldoende was om eenige ontwikkeling te veroorzaken, en de hoeveelheid entmateriaal was steeds zoo gering, dat dit zelve niet voor koolstofbron in aanmerking kon komen.

Daardoor konden wij ook met de zeer eenvoudige ontwikkelingswaarnemingen volstaan en behoefden ons niet in te laten met bepalingen van hetgeen er met de organische stof gebeurde.

Dit had weer tengevolge dat wij niet gebonden waren aan betrekkelijk belangrijke hoeveelheden stof, maar dat wij dikwijls aan enkele milligrammen genoeg hadden.

Het komt ons voor, dat de resultaten, die wij verkregen hebben met de zeer kleine hoeveelheden stof niet de minst belangrijke zijn.

6. De stoffen die wij aan dit biochemisch onderzoek hebben onderworpen zijn de volgende:

a. phenol, pyrocatechine, resorcine, hydrochinon, pyrogallol, phloroglucine.

b. *o*-, *m*- en *p*-oxybenzoëzuur; 2,3-; 2,4-; 2,5-; 2,6-; 3,4-dioxybenzoëzuren, anijszuur, guajacolcarbonzuur; 2,3,4-; 2,4,6-; 3,4,5-trioxybenzoëzuur.

c. benzoëzuur en de drie toluylzuren.

d. Eenige verder afstaande verbindingen, zooals kinazuur.

De phenolen werden zorgvuldig gereinigd, *o*- en *p*-oxybenzoëzuur werden volgens KOLBE bereid uit volkomen kresolvrije phenol en na herhaalde omkristallisatie gebruikt; *m*-oxybenzoëzuur door kalismelting van het sulfoneerings-produkt van benzoëzuur.

2,3-dioxybenzoëzuur, werd uit guajacolcarbonzuur door verhitting met aluminiumchloride verkregen; 2,5-dioxybenzoëzuur (gentisinezuur) door oxydatie van salicylzuur met kaliumpersulfaat.

2,6-dioxybenzoëzuur hebben wij voor dit doel van Prof. BRUNNER verkregen, dien wij ook te dezer plaatse onzen welgemeenden dank brengen.

Protocatechuzuur was in de verzameling en werd door omkristallisatie gereinigd, ditzelfde was het geval met anijszuur, guajacolcarbonzuur, benzoëzuur en de toluylzuren, terwijl 2,4,6- en 2,3,4-trioxybenzoëzuur uit pyrogallol en phloroglucine met $KHCO_3$ werden gewonnen.

Experimenten.

Het ligt niet in onze bedoeling hier een gedetailleerd verslag van alle proefnemingen te geven, wij volstaan met de vermelding van enkele reeksen en met een overzicht der resultaten.

Overzien wij het resultaat dezer proefnemingen, dan zien wij, dat de eigenschap om als voedsel te kunnen dienen, niet samenhangt met den dissociatiegraad van de zuren, maar wel met den aard, het aantal en den stand der groepen.

A. De aard. Gunstig is in de eerste plaats de OH groep:

Dit blijkt uit het gedrag van phenol, hetgeen in geringe concentraties den groei bevordert; waarom zij bij grootere concentraties remmend begint te werken zullen wij straks bespreken.

Ook alle poly-oxy-verbindingen kunnen in meerdere of mindere mate worden geassimileerd.

In de tweede plaats de carboxyl-groep:

Dat haar werking veel geringer is dan die van de OH-groep blijkt

TABEL I. Werking van grootere hoeveelheden van verschillende koolstof-verbindingen op de ontwikkeling van den penicillium.

Tijdstip der enting	Naam der verbinding	hoeveelheid	9 Jan.	19 Jan.	Begin Maart	Opmerkingen
24 Dec.'10	salicylzuur	0.050	—	—	—	
	p-oxybenzoëzuur	0.14	sterke ontwikkeling			
	m-oxybenzoëzuur	0.20				
	3.4.5-trioxybenzoëz.	0.50				Donkerkleuring
	3.4-dioxybenzoëz.	0.50				
	2.3.4-trioxybenzoëz.	0.15	—	—	ontwikkeling en bruinkleuring	
			27 Jan.	30 Jan.	16 Febr.	
25 Jan.'11	kinazuur	0.1015	+	sterke ontwikkeling		
	2.4.6-trioxybenzoëz.	0.0807	—	?	sterke ontw.	
			16 Febr.	20 Febr.	1 Maart	
13 Febr.	2.4-dioxybenzoëz.	0.1004	?	+	++	Donkerkl.
			3 Febr.	5 Febr.	8 Febr.	
1 Febr.	p-oxybenzoëzuur	0.1500	+	++	+++	Contrôlebepaling
	p-oxybenz.methyl	0.1500	—	—	—	
	anijszuur	0.1500	—	—	+	Neemt regelmatig toe
	piperonylzuur	0.1000				
7 Febr.	benzoëzuur	0.1500	na twee maanden geen ontwikkeling			
	aspirine	0.1500				
	guajacolcarbonz.	0.0994				
	opiaanzuur	0.1002				
	anisol	0.0235				

TABEL I (verv.). Werking van grootere hoeveelheden van verschillende koolstofverbindingen op de ontwikkeling van den penicillium (vervolg)

Tijdstip der enting	Naam der verbinding	Hoeveelheid	20/6	22/6	24/6	28/6		Opmerkingen
19 Juni '11	2.3-dioxybenzoez.	0.0814	—	—	?	+		
»	2.5-dioxybenzoëz	0.2376	—	—	—	—		
»	p-oxybenzoëzuur	0.1	—	+	++	+++		Contrôle
			3/7	5/7	6/7	7/7	17/7	
1 Juli	2.4-dioxybenzoëz.	0.1027	—	—	+	+	++	Bruinkleuring
			10/7	13/7	17/7			
5 »	resorcine	0.100	+	++	+++			
8 »	pyrocatechine	0.0992	—	+	+> 13/7			Geelgroene opl.
»	hydrochinon	0.1005	—	—	+gering			Bruinroode »
»	pyrogallol	0.0973	—	—	?			Opl. zeer donker
			3/7	5/7	7/7			
1 Juli	looizuur	0.1021	+	++	+++			
»	metaphenolsulfonz.	0.10	geen ontwikkeling					Als monokaliumzout
»	paraphenol »	0.10						
»	» »	0.10						Als dikaliumz.
					28/8			
20 Juli	phenol	0.035			++			
»	»	0.070			+			
			8/9		3/10			
1 Sept.	phloroglucin	0.15	+		+++			
	»	0.15	+		+++			
			26/9	28/9	2/10			
21 Sept.	2.6 dioxybenzoëz.	0.0476	—	—	+gering			
			28/10	24/10	26/10	27/10		
20 Oct.	o-phtaalzuur	0.124	—	?	+	+		

uit de vergelijking van benzoëzuur met phenol; o-phtaalzuur daarentegen wordt in vrij groote concentraties opgenomen.

Ongunstig is een methyl- of methyleengroep en de sulfonzuurgroep. Dit blijkt uit de vergelijking van anijszuur en de p.oxybenzoëzuremethylester met p-oxybenzoëzuur; van piperonylzuur met protocatechuzuur, van guajacolcarbonzuur met 2.3 dioxybenzoëzuur; van p- en m-oxybenzolsulfonzuur met p- en m-oxybenzoëzuur.

B. Het aantal. Een combinatie van meerdere OH-; COOH-groepen of van beide verhoogt in het algemeen de aantastbaarheid.

Men vergelijke de polyoxy-verbindingen met de mono, enz.

C. De stand. De orthostand vermindert in 't algemeen de gunstige werking [1]), zoodat zij, zelfs in een ongunstige kan overgaan, de metastand bevordert haar het meest.

Het meest frappante voorbeeld is het gedrag van salicylzuur tegenover zijne isomeren; men vergelijke overigens hydrochinon, pyrocatechine en pyrogallol met resorcine en phloroglucine.

Bij de polyoxycarbonzuren moeten wij met een, reeds bij gewone temperatuur verloopende, ontleding in CO_2 en polyphenol rekening houden, zoodat de assimilatie niet het zuur zelve, maar de poly-oxyverbinding betreft.

Zeker is dit het geval bij het phloroglucine-carbonzuur, zoodat de gunstige werking op den groei van het organisme grootendeels aan het phloroglucine moet worden toegeschreven.

Dat deze ontledingen bij de andere oxyzuren een rol kunnen spelen, volgt reeds uit het feit, dat phenol in geringe concentraties een uitnemend koolstofvoedsel is.

Remmende werking van verschillende verbindingen op den groei van penicillium met 0.15 gr. p-oxybenzoëzuur in 50 cm. als koolstofbron.

Ten einde den invloed van verschillende stoffen te kunnen vergelijken, werden kleine maar opklimmende hoeveelheden daarvan aan 0,150 gr. p-oxybenzoëzuur toegevoegd, en tegelijkertijd op volkomen gelijke wijze behandeld, en waargenomen.

Tabel IIIA geeft een overzicht der quantiteiten met de Nos. der

[1]) Dit schijnt overigens ook met den aard van de groepen samen te hangen; zoo hebben wij gevonden (p. 561), dat o.toluylzuur minder remmend werkt dan p.toluylzuur en was het bekend, dat o.kresol minder toxisch werkt dan para. De „positieve" methylgroep gedraagt zich dus verschillend van de „negatieve" hydroxylgroep, of juister een combinatie van twee tegengestelde groepen gedraagt zich anders dan een van twee analoge.

TABEL II. Remmende werking van verschillende verbindingen op de ontwikkeling van penicillium in een voedingsbodem met 0,15 gr. p oxybenzoëzuur per 50 ccm. als koolstofbron.

Salicylzuur. $T = 28°$ à $29°$. Afsluiting van licht.

Hoev. in mg.	1.3	2.2	5.1	8.7
Ontwikkeling 5 d. na enting.	+++	+++	++	begin

o-Kresotinezuur.

Hoev. in mg.	1.3	2.1	5.0	8.1
Ontwikkeling 5 d. na enting.	++	+	?	—

Salicylzuur.

Hoev. in mg.	2.3	4.6	6.8	8.2	10.5	13.2
Ontwikkeling na 3 d.	++	++	+	?	—	—
na 4 d.	+++	++	++	+	?	—
na 6 d.	+++	+++	++	+	+	?

Gentisinezuur (2.5-dioxybenzoëzuur).

Hoev. in mg.	90.3 aan 18.2 mg p oxybenzoëzuur.		92 mg zonder p oxybenzoëzuur.
Ontwikkeling na 3 d.	+	Met dit experiment werd bewezen, dat het gentisinezuur geen merkbaren invloed op den groei van het organisme uitoefent, hoewel het zelf zoo goed als niet als koolstofbron fungeert (Zie Tab. I en onder).	—
na 8 d.	++		—
na 19 d.	+++		—

Resorcinezuur (hoev. p-oxybenzoëz. = 0.1014 gr.) 2.6-dioxybenzoëz. (0.1 gr. p oxybenz.).

Hoev. in mg.	31.1
Ontwikkeling na 5 d.	+++
na 17 d.	zeer sterk

Hoev. in mg.	20.5
Na 4 d.	++

Dit zuur houdt dus evenmin als 2.5 dioxybenzoëz. den groei tegen.

proeven, IIIB en IIIC een overzicht der ontwikkeling resp. na 5 en 7 dagen. N°. 1—6 betreffen zeer kleine hoeveelheden van p-oxybenzoëzuur en de onderzochte remmende stoffen, 7—27, mengsels dier laatste met 0,15 gr. p-oxybenzoëzuur.

TABEL III A.

	1 2.5 mg p- oxybenz.	2 2 mg o- toluylz.	3 2.4 mg m- toluylz.	4 2 mg p- toluylz.	5 2 mg benzoë- zuur	6 2 mg salicyl- zuur
Nos der proeven		7	8	9	10	11
Salicylzuur (in mg).		niets contrôle	1.0	7.8	7.8	13.6
			12	13	14	15
Benzoëzuur „			1.0	1.8	6.4	11.9
			16	17	18	19
o-Toluylz. „			1.0	2.0	8.0	13.0
			20	21	22	23
m-Toluylz. „			1.0	2.0	8.0	13.0
			24	25	26	27
p-Toluylz. „			1.0	2.0	8.0	13.0

TABEL III B.

5 dagen na enting.

1	2	3	4	5	6
Salic.z.	7 flinke groei	8 < 7	9 < 8	10 < 9	11 ?
Benzoëzuur		12 < 8	13 < 9 < 12	14 = 10	15 —
o-Toluylz.		16 = 12	17 = 13	18 iets < 14	19 —
m-Toluylz.		20 = 16	21 = 20	22 —	23 —
p-Toluylz.		24 = 20	25 < 21	26 —	27 —

TABEL III C.

7 dagen na enting.

1	2	3	4	5	6
	7 sterk	8 = 7	9 < 8	10 < 9	11 +
		12 < 8	13 < 9	14 < 10	15 begin
		16 = 12	17 = 13	18 = 14	19 —
		20 < 16	21 = 17	22 —	23 —
		24 > 20	25 < 21	26 —	27 —

Na 9 dagen was het beeld in hoofdzaak hetzelfde gebleven, alleen waren, door den sterken groei, de verschillen in de laagprocentige oplossingen niet goed meer waar te nemen.

Een steeds duidelijk waarneembaar criterium is het begin van ontwikkeling.

Met positieve zekerheid volgt uit dit onderzoek, dat benzoëzuur en de toluylzuren sterker remmend werken dan het salicylzuur, en dat van de vier eersten het m- en p-toluylzuur iets grooteren invloed bezitten dan de beide anderen. (Zie Noot pag. 559).

Uit tabel I en II blijkt, dat wij de stoffen in drie groepen kunnen verdeelen, waartusschen natuurlijk geen scherpe grenzen zijn te trekken.

A. De stoffen, die als koolstofbron kunnen dienst doen, bijv. p-oxybenzoëzuur.

B. De stoffen, die niet als voedsel fungeeren en geen remmenden invloed uitoefenen, zooals gentisinezuur.

C. De stoffen die een duidelijk remmenden invloed uitoefenen, zooals salicylzuur.

Daar het ons bleek, dat in de kolfjes 2—6 (zie Tabel III) waarin als koolstofbron niets anders dan een remmende stof aanwezig was, toch na 17 dagen een duidelijke groei was waar te nemen, hebben wij ook dat verschijnsel systematisch onderzocht.

Er moge hierbij opgemerkt worden, dat wij deze kolfjes bewaard hadden, omdat wij den groei verwachtten.

Toen het ons nl. bleek, dat hoeveelheden van meer dan 10% salicylzuur in overmaat para-zuur den groei niet op den duur konden beletten, hebben wij ons afgevraagd wat er met dit salicylzuur gebeurde.

Eenige kolfjes met opklimmende hoeveelheden salicylzuur in 150 mg. p-oxybenzoëzuur werden op de gewone wijze behandeld en, nadat de groei flink was ingetreden, gefiltreerd. Het filtraat werd gesteriliseerd en op nieuw geënt; er trad op nieuw groei in, die niet te onderscheiden was, van dien in een contrôle kolfje met zuiver p-oxybenzoëzuur: *het salicylzuur is dus verbruikt.* [1]).

Hieruit volgt, dat ook de remmende stoffen voedingsfuncties moeten bezitten. Dit bleek nu inderdaad uit het gedrag der kolfjes 2—6, die alle na eenigen tijd een geringe ontwikkeling vertoonden.

Merkwaardig was, dat nu in kolfje 1, waarin juist een goed koolstofvoedsel aanwezig was nml. p-oxybenzoëzuur, de geringste ontwikkeling plaats vond.

[1]) Wij konden aantoonen, dat er gentisine-zuur gevormd was, door middel van de zeer kenmerkende ijzerreactie; onder invloed van het organisme wordt dus een H-atoom, dat parastandig is ten opzichte van de reeds aanwezige OH-groep gesubstitueerd en daarmede tegelijkertijd het remmende salicylzuur in het onschuldige gentisinezuur overgevoerd.

Dat dit geen toevallige afwijking betrof, zal nader blijken.

TABEL IV A. Werking van opklimmende hoeveelheden koolstofhoudend materiaal op de ontwikkeling van penicillium.

p-oxybenzoëz.; $T = 28^{\circ}-29^{\circ}$ zonder toetreding van licht, behalve bij de waarnem.

Nos.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Hoev. in mg	2.9	5.2	10.5	38.9	58.0	89.7	119.7	173.5	213.4	283.2
Na 2 dagen	—	—	—	+	+ > 4	+ > 5	iets < 6	= 7	= 8	= 9
» 4 »	—	—	+	++	iets > 4	> 5	iets < 6	< 7	= 8	= 9
» 5 »	—	+	+	++	iets > 4	> 5	< 6	veel < 7	< 8	— 9
» 6 »	?	+ > 1	+ > 2	++	iets > 4	> 5	= 6	veel < 7	< 8	= 9
» 7 »	+	+ > 1	+ > 2	++	iets > 4	> 5	iets < 6	veel < 7	< 8	= 9

Bij deze eerste serie is dus een duidelijk maximum tusschen 89,7 en 119,7 mg. Een tweede serie gaf een maximum tusschen 94,4 en 124,7.

TABEL IV B.

m-oxybenzoëzuur als bij para.

Nos.	1	2	3	4	5	6	7
Hoev. in mg	4.3	12.8	41.7	93.3	172.8	300	553.6
Na 3 dagen	?	gering	+	= 3	veel < 4	= 2	?
» 5 »	+	> 1	> 2	iets > 3	veel < 4	zeer gering	< 6

Ook hier ligt het maximum even voorbij de 93,3; zeer duidelijk is hier de schadelijke werking van een groote concentratie.

Bij het protocatechu-zuur lag het maximum eerst bij ± 600 mg.; bij het o-phtaalzuur tusschen 71,2—124,0.

TABEL IV C.

phenol; als bij oxybenzoëzuren.

Nos.	1	2	3	4	5	6	7
Hoev. in mg	2.6	8.5	10.4	12.9	42.6	60.9	141.7
Na 4 dagen	begin	= 1	< 2	= 3	—	—	—
» 6 »	+	> 1	< 2 = 1	= 1	—	—	—
» 7 »	++	> 1	= 2	= 3	—	—	—

Het maximum ligt dus tusschen 8,5 en 10,4 mg.; in deze concentraties is het een uitnemende koolstofbron.

Uit deze proefnemingen blijkt, dat de onderzochte stoffen, onder een gemeenschappelijk gezichtspunt moeten beschouwd worden. Zij fungeeren zoowel als koolstofbron als in de hoedanigheid van rem.

Waren zij uitsluitend koolstofbron, dan zoude de ontwikkeling voortdurend toenemen met de concentratie; waren zij uitsluitend rem, dan zouden zij natuurlijk geen ontwikkeling kunnen toelaten.

Wij hebben met deze proefnemingen tevens een methode om de geschiktheid van een bepaalde stof als koolstofvoedsel te leeren kennen: hoe hooger het maximum ligt, des te geschikter is de stof. Het protocatechuzuur blijkt veel gunstiger eigenschappen te hebben, dan m- en p-oxybenzoëzuur, en deze laatste stoffen zijn beter dan phenol.

Ten slotte viel het ons op, dat het phenol in geringe concentraties *sneller* ontwikkeling gaf dan p-oxybenzoëzuur, een verschijnsel, dat wij bij de andere remmende stoffen, als benzoëzuur en de toluylzuren, ook reeds waargenomen hadden (z. v.). Was dit een algemeen verschijnsel, dan moesten de nog gunstiger werkende stoffen, zooals protocatechuzuur in geringe concentraties wederom een minder snellen groei veroorzaken dan het p-oxybenzoëzuur.

Inderdaad gaven 4,5 resp. 8,2 mg. protocatechuzuur enkele dagen achter elkaar waargenomen een zeer veel geringeren groei dan 3,7 resp. 9,2 mg. p-oxybenzoëzuur.

Nu hiermede uitgemaakt is, dat er geen essentieel maar een gradueel verschil tusschen deze benzol-derivaten is, kan de hoofdoorzaak niet anders dan in een gradueel verschil van eigenschappen liggen, bijv. in een verschil van oxydeerbaarheid of zelfs reeds van oplosbaarheid.

Hoewel het wel waarschijnlijk is, dat in meerdere richtingen gezocht moet worden, hebben wij ons voorloopig bepaald tot de oplosbaarheid en den verdeelingsfactor bepaald van de belangrijkste verbindingen tusschen olijfolie en water.

Over den verdeelingsfactor van verschillende verbindingen tusschen olijfolie en water bij 25°.

Tot dit doel werd de oplosbaarheid van de stoffen zoowel in water als in olijfolie bepaald, door hen gedurende langen tijd in een thermostaat met de oplosmiddelen te schudden en het gehalte daarvan te bepalen. Er werden steeds duplo-metingen gedaan waarbij een der fleschjes langer geschud werd dan het andere.

De zuren werden bepaald door titratie, nadat de betrouwbaarheid eerst was vastgesteld; bij de oplosbaarheidsbepalingen in olijfolie,

moest deze eerst zorgvuldig geëxtraheerd worden; zij werd daartoe met telkens hernieuwde hoeveelheden water uitgeschud (of uitgekookt), totdat er praktisch geen zuur meer uit kwam, waarvoor meestal een 10-tal extracties voldoende waren.

De oplosbaarheid der niet-zuren werd bepaald, door klimmende hoeveelheden aan een zeker volume oplosmiddel toe te voegen, totdat er niets meer werd opgenomen.

Aldus werden de volgende verdeelingsgetallen gevonden, die wij onmiddellijk met de door hen veroorzaakte groei-verschijnselen en de remming daarvan vergelijken.

Verdeelingsfactor in verband met remming en groei.

TABEL V. Factor berekend per 100 gram oplosmiddel.

Naam v. d. verbinding	No.	Verdeelings-factor bij 25°	Remmende werking	Groei bij hoev. > 50 mg	Maximum ontwikkel.
o-toluylzuur	1	40.5	+++ < No. 2 en 3	—	
p-toluylzuur	2	29.5	+++	—	
m-toluylzuur	3	21.0	+++	—	
benzoëzuur	4	12.6	++	—	
anijszuur	5	12.5		+	
salicylzuur	6	11.8	++ = No. 4	—	< 2 mg
phenol	7	> 9 < 10.3	+	+	9 à 10 mg
tarephtaalzuur	8	9.25	+	Te moeilijk oplosbaar	
guajacolcarbonzuur	9	3.7	+	—	
2.4.-dioxybenzoëzuur	10	1.0	+ < No. 6	+ > No. 7	
2.6-dioxybenzoëzuur	11	Nog niet bepaald wegens gebrek aan materiaal.	—	+ > No. 10	
2.3-dioxybenzoëzuur	12		—	+ > No. 10	
p-oxybenzoëzuur	13	0.6	—	++	± 100 mg
m-oxybenzoëzuur	14	0.4	—	++	± 100 mg
2 5-dioxybenzoëzuur	15	0.3	—	—	
3.4-dioxybenzoëzuur	16	0.05	—	+++	± 600 mg
resorcine	17	0.04	—	+++	
3.4.5-trioxybenzoëzuur	18	0.025	—	+++	
o-phtaalzuur	19	0.01	—	++	± 125 mg

Het parallelisme tusschen den verdeelingsfactor en de remmende werking is onmiskenbaar.

Wat de bevordering van den groei betreft is dit eveneens het geval in omgekeerden zin.

Wij kunnen uit deze experimenten het besluit trekken, dat naarmate de oplosbaarheid in olie grooter is dan in water, de remmende werking toeneemt, waaruit volgt, dat deze werking verband houdt met een vetachtig gedeelte van het organisme.

Er zijn (z. v.) nog twee punten, die nu eveneens opgehelderd worden :

1°. Kleine hoeveelheden remmende stoffen kunnen den groei bevorderen en :

2°. in zeer geringe concentraties bevorderen zij de ontwikkeling beter, dan de stoffen met kleinen verdeelingsfactor, onder gelijke omstandigheden.

Wanneer kleine hoeveelheden in olie gemakkelijk oplosbare stoffen aanwezig zijn, zullen zij grootendeels zich ophoopen in het vetachtige gedeelte van het organisme ; uit het feit, dat zij geassimileerd worden, volgt onmiddellijk, dat ook de assimilatie verband houdt met het vetachtige gedeelte van het organisme.

Dat zij sneller geassimileerd worden, dan de gunstige koofstofbronnen, volgt dan wederom uit dit verschil in oplosbaarheid ; de laatste, die in olie veel minder oplosbaar zijn dan in water, zullen bij de geringe absolute concentratie van enkele milligram per 50 cc. zoo goed als niet in het vetachtig-gedeelte van het organisme treden, en dus veel langzamer geassimileerd worden.

Een absoluut parallelisme bestaat er natuurlijk niet. Vooreerst is olijfolie iets anders dan „een vetachtig bestanddeel van den penicillium", ten tweede is de verdeelingscoëfficiënt één bijzondere factor (zij het ook blijkbaar een belangrijke) uit de vele factoren die hier van belang kunnen zijn.

Onder dezen zal de al of niet gemakkelijke oxydeerbaarheid ongetwijfeld een rol spelen. Wij hebben bij ons onderzoek, ten einde dezen invloed uit te schakelen, zooveel mogelijk analoge stoffen genomen. Toch wijten wij de gemakkelijke assimilatie van phenol, vergeleken met die van salicylzuur en guajacol-carbonzuur, aan de gemakkelijke aantastbaarheid.

Deze verklaart misschien ook waarom het gentisine-zuur (N°. 15 Tabel V), hoewel het onschadelijk is krachtens zijn lagen verdeelingscoëfficient, toch niet als koolstofhoudend voedsel kan dienst doen, en waarom het ortho-phtaalzuur (No. 19), ondanks zijn zeer lagen verdeelingsfactor, toch minder goed de ontwikkeling bevordert dan bijv.

3.4. dioxybenzoëzuur. (Zie de hoeveelheid noodig voor maximale ontwikkeling, laatste kolom Tabel V).

Vermoedelijk ligt hierin ook de grond, waarom o-toluylzuur, met zijn grooten verdeelingsfactor, toch iets minder remmend werkt dan p-toluylzuur; wij hebben namelijk aangetoond, dat het o-toluylzuur geoxydeerd wordt tot een stof, die ook gedurende de assimilatie van o-phtaalzuur ontstaat; het is dus zeer waarschijnlijk, dat het o-toluylzuur eerst tot het gunstige o-phtaalzuur verbrand wordt.

Dit onderzoek zal door ons in verschillende richting worden voortgezet.

Er rest ons de aangename plicht Prof. Dr. Beyerinck en den heer Jacobson dank te zeggen voor den welwillend verleenden steun op biologisch gebied.

Org. Chem. Laboratorium der Techn.

8 November 1911. *Hoogeschool te Delft.*

Scheikunde. — De Heer Holleman biedt, namens de Heeren J. Böeseken, A. Schweizer en G. F. van der Want eene mededeeling aan: „*Over de hydratatie-snelheid van eenige cyclische zuuranhydriden*".

(Mede aangeboden door den Heer Van Romburgh)

In aansluiting aan het onderzoek van A. Schweizer en mij, waarvan een mededeeling in deze Verslagen is opgenomen, (Versl. v. 29 October 1910, pag. 495), hebben wij de hydratatie-snelheid van eenige verzadigde ringvormige zuuranhydriden gemeten, ten einde meer gegevens te verzamelen omtrent de waarde van de aldus verkregen getallen als maat voor de ringspanning.

Wij hebben er in bedoelde mededeeling reeds op gewezen, dat het niet buitengesloten is, dat de hydratatie-snelheid dezer anhydriden zoowel met hunne affiniteit voor water, als met de ringspanning te maken zal hebben, zoodat in het gevonden getal deze beide oorzaken tot uitdrukking komen.

Het is weliswaar ondoenlijk om met zekerheid te weten te komen wèlk gedeelte voor rekening van de affiniteit komt, toch mogen wij verwachten dat deze affiniteit zal samenhangen met de dissociatie-constante der uit de anhydriden verkregen zuren.

De dissociatie-constante is tot op zekere hoogte een maat voor de snelheid waarmede het zuur verder wordt verdeeld in zijn ionen; naarmate dit sneller geschiedt mogen wij verwachten, dat de verdwenen zuurmolekulen uit het anhydride sneller zullen worden aangevuld.

Vergelijken wij de door ons en andere onderzoekers verkregen getallen voor de constante der hydratatie met die der electrolytische

dissociatie, dan is een parallelisme niet te miskennen, vooral wanneer wij analoge stoffen ter vergelijking kiezen.

Hydratatie-constante van eenige zuuranhydriden, berekend voor een monomolekulaire reactie met de minuut als tijdseenheid; en de dissociatie-constante K.

Groep	Anhydride van	$0.4343 \times K_{25}$	$0.4343 \times K_0$	Onderzoekers	Dissociatie-constante K der zuren
	barnsteenzuur	0.0736		Voerman	0.00652 (V.)
		0.0693		Rivett en Sidgwick	
	»		0.0088	Böeseken en Schweizer	
I	methylbarnsteenzuur	0.0965		Riv. en Sidg.	0.0086 (O.)
	s.dimethyl » Spt = 87°	0.110		Bö. en V. d. Want	0.0132 (V.d.W.)
	s.dimethyl » Spt = 42°	0.153			0.0194 »
	maleïnezuur	0.690		Riv. en Sidg.	1.17 (Schw.)
	»		0.125	Bö. en Schw.	
II	itaconzuur	0.0776		Riv. en Sidg.	0.012 (O.)
	citraconzuur	0.459			0.34
	o.phtaalzuur	0.2766			0.121 »
	glutaarzuur	0.0742		Voerman	0.0047 (V.)
III	acetyl β oxyglutaarz.	0.096		Bö. en Schw.	0.0157 (Schw.)
	»		0.0117		

Het aantal onderzochte stoffen is vooralsnog veel te klein om er algemeene gevolgtrekkingen uit te maken; toch is in de barnsteenzuurgroep de stijging der hydratatie-snelheid met die van de dissociatie-constante te frappant om geheel toevallig te kunnen zijn.

Dit zelfde geldt voor de maleïnezuurgroep, waar zich zelfs het o-phtaalzuur bij aansluit.

De geringe vermeerdering van de hydratatie-snelheid, die door Voerman geconstateerd is, wanneer men van barnsteenzuur-anhydride tot het glutaarzuur-anhydride overgaat, kan nu in de geringe dissociatie-constante van het glutaarzuur, vergeleken bij die van het barnsteenzuur, een zeer eenvoudige verklaring vinden.

Onder dit gezichtspunt zoude dus het spanningsverschil tusschen

dezen zesring en den vijfring van het barnsteenzuur-anhydride belangrijk grooter zijn dan de vergelijking der getallen van VOERMAN zoude doen vermoeden.

Bij de beide symmetrische dimethylbarnsteenzuuranhydriden [1]), zien wij, dat de beide constanten-paren ten naasten bij evenredig zijn, zoodat hier het verband van de dissociatie-constante met de hydratatie bijzonder opvallend is; de invloed der ringspanning (te verwachten tengevolge van verschil in configuratie) schijnt geheel op den achtergrond te treden.

In andere gevallen is deze affiniteits-invloed minder geprononceerd, zoodat men in het algemeen wel kan zeggen, dat de hydratatie- in denzelfden zin verandert als de dissociatie-constante, maar dat de veranderingen geen gelijken tred houden.

Of dit in verband staat met de ringspanning, zal eerst uit een veel omvangrijker experimenteel materiaal moeten blijken.

Nu echter kan men reeds met groote waarschijnlijkheid zeggen, dat bij de hydratatie van zuuranhydriden, de affiniteit van water voor anhydride een zeer gewichtige rol speelt.

De beschrijving van het experimenteel gedeelte van dit onderzoek, dat met behulp van de H.H. A. SCHWEIZER en G. F. VAN DER WANT is verricht, zal over eenigen tijd in het Recueil des travaux Chimiques uitkomen.

Org. Chem. Laboratorium der
Delft, 20 Nov. 1911. *Techn. Hoogeschool.*

---

[1]) Ik vestig er de aandacht op, dat in de benaming der beide symmetrische zuren eenige verwarring heerscht. Men duidt ze aan met de namen cis en trans, fumaroide en maleïnoide, para en anti, racemisch en meso (anti).

De laatste benamingswijze is ongetwijfeld de meest rationeele, maar zij mag niet toegepast worden, omdat men vooralsnog niet weet aan welk der stereo-isomeren de racemische configuratie toekomt.

Men is gewoon aan het zuur met het hoogste smeltpunt (208°) den naam van para- of trans-dimethylbarnsteenzuur te geven, in de meening dat dit het racemische zuur is; maar deze meening berust slechts op eenige speculaties van BISCHOFF (B **24** p. 1086) en v. BAEYER (Ann **258** p. 180) over de bevoorrechte plaats der groepen, die voor dit geval tegenwoordig weinig waarde meer hebben

Zoolang niet één dezer zuren in zijn optische componenten gesplitst is, heeft men geen zekerheid; zelfs is het waarschijnlijker dat het laagst smeltend zuur (128°) het racemische zal zijn, omdat het anhydride van dit zuur, dat bij 87° smelt, stabiel is, en men verwachten kan, dat de methylgroepen ter weerszijde van den ring dezen stabieler zullen maken, dan wanneer ze aan denzelfden kant liggen. Het trans-anhydride behoort nu bij het racemische zuur. (Zie ook MICHAEL Journ f. pr Ch. [2] **46** p. 422).

Voorloopig heb ik de anhydriden met hunne smeltpunten aangegeven. (J. B.).

Natuurkunde. — De Heer P. Zeeman biedt, ook namens den Heer C. M. Hoogenboom eene mededeeling aan: „*Electrische dubbele breking in nevels*". I.

1. Een van ons heeft onlangs[1]) eene methode aangegeven om een invloed te zoeken van een electrisch veld op de straling, gelijk die volgens eene theorie van Voigt kan worden verwacht[2]). Het onderzoek volgens de bedoelde methode is nog niet geheel geëindigd.

Parallel daarmede loopen sedert geruimen tijd andere proeven, waarover hier eene korte mededeeling wordt gedaan.

Zij betreffen het electrische Kerr-effekt, de dubbele breking in electrische velden. Terwijl men zich echter tot dusver hoofdzakelijk met vloeistoffen en vaste lichamen heeft beziggehouden, zullen wij nevels en dampen in het electrische veld onderzoeken.

Heeft men eenmaal bewezen dat door den invloed van electrische krachten dubbele breking in wolken van zwevende deeltjes kan optreden, dan kan men de verschijnselen vervolgen bij hun kleiner en kleiner worden. Door verfijning der optische methode kan men dan tot telkens kleinere waarden der dubbele breking afdalen.

Cotton en Mouton[3]) zijn bij hun merkwaardig onderzoek over de magnetische dubbele breking in vloeistoffen gekomen tot de hypothese, reeds door Larmor bij het electrisch verschijnsel van Kerr voorgesteld, dat in beide gevallen de dubbele breking is toe te schrijven aan een richtende werking van het uitwendig veld op de vloeistofmoleculen. Het is alleen de warmtebeweging die zich tegen het evenwijdig stellen der moleculen verzet. Langevin[4]) heeft doen zien hoe eenvoudig deze hypothese der moleculaire oriënteering de genoemde en andere verschijnselen in vloeistoffen en vaste stoffen quantitatief verklaard.

Het schijnt nog de vraag of ook op gassen, althans indien er fijne absorptiebanden in voorkomen, de hypothese der moleculaire oriënteering kan worden toegepast.

De studie van nevels belooft in het bijzonder daarom interessant te worden, omdat de zwevende deeltjes dan de rol vervullen, die in de hypothese der moleculaire oriënteering aan de moleculen wordt toegekend. De deeltjes kunnen nu ook afzonderlijk worden onderzocht; zij kunnen al of niet vòòr het aanbrengen van het veld magnetisch, electrisch en optisch de symmetrie van een omwentelingslichaam bezitten.

[1]) Zeeman. Deze Verslagen. Januari 1911.

[2]) Voigt. Magneto- und Electro-optik. 1908. Kapitel 9. u. 10.

[3]) Cotton et Mouton. Ann. de Chim. et de Phys. T. 19. 1910.

[4]) Langevin. Le Radium T. 7. Sept. 1910.

Onder de dampen zijn vooral die met fijne absorptielijnen interessant. Hier kan men de door VOIGT[1]) uitgesproken meening, dat in de nabijheid van absorptie-banden de electrische dubbele breking aanmerkelijke waarden zal aannemen, op de proef stellen. Onafhankelijk van een bijzonderen vorm van theorie is er veel wat daarvoor pleit.

2. Er is ons maar één onderzoek bekend dat er op wijst dat electrische dubbele breking in nevels zal kunnen optreden. E. BLOCH[2]) heeft bij proeven over den invloed van zwevende deeltjes op het electrische geleidingsvermogen de volgende twee waarnemingen gedaan. Vooreerst vond hij, dat een nevel van salmiak, die zich tusschen de platen van een condensator bevond en in diffuus licht tegen een donkeren achtergrond werd bekeken, witter en duidelijker was, wanneer de platen geladen werden.

De andere waarneming van BLOCH was deze. Een bak in den vorm van een parallelepipedum is aan tegenover elkaar staande zijvlakken afgesloten, en draagt aan twee andere zijvlakken metaalplaten, die op enkele centimeters afstand staan en geladen kunnen worden. Indien de bak gevuld is met een nevel van chloorammonium en gebracht is tusschen gekruiste Nicols, welke een hoek van 45° met de veldrichting maken, ziet men, zoodra het veld wordt aangebracht, het licht van een achter den polarisator geplaatste lichtbron voor den dag komen. Het volgende kan misschien het best in het oorspronkelijke worden aangehaald: „La modification de la lumière diffusée (ou diffractée) par les particules est donc accompagnée d'une anisotropie optique du milieu constitué par l'air et les particules. Il reste donc à savoir s'il y a biréfringence ou dichroisme et à faire l'étude quantitative du phénomène".

Inderdaad zou door dichroisme alleèn reeds het licht weer tevoorschijn komen. Laat de electrische kracht horizontaal loopen, terwijl de trillingen die uit den polarisator komen een hoek van 45° met den horizont maken. Men kan de trillingen dan in horizontale en verticale richtingen ontbinden. Neemt men aan dat de horizontale trillingen duidelijk door den nevel geabsorbeerd worden maar de verticale niet, terwijl er geen phase-verschillen optreden, dan zullen na doorgang door den nevel de resulteerende trillingen een hoek grooter dan 45° met den horizont maken en zal het gezichtsveld dus licht worden.

3. Onze proeven bewijzen dat er in een nevel van salmiak alleen dubbele breking, zonder merkbaar dichroisme optreedt. (zie § 4).

Het licht van een Nernstlamp wordt door een lens evenwijdig

[1]) VOIGT. l.c. p. 381.

[2]) E. BLOCH. C. R. T. 146. 1908,

gemaakt en door een Nicol gepolariseerd in een vlak dat onder 45° met den horizont helt. De damp of nevel wordt gebracht in een horizontale buis, die bij vele proeven inwendige condensator platen bevat, welke met de electriciteitsbron wordt verbonden. De buis was door dunne dekglaasjes afgesloten en had openingen voor den toevoer en afvoer van nevels en dampen. Op de buis volgde de analysator.

De waar te nemen dubbele breking is zoo gering dat een bijzonder hulpmiddel gebruikt moet worden om ze te meten. Een horizontaal glazen balkje was tusschen den polarisator en de buis gebracht. Het rust dicht bij het midden op twee glazen cylinders en is aan de einden belast. De door de belasting optredende spanningen maken het glas dubbelbrekend. Tusschen gekruiste Nicols wordt het balkje licht, behalve in de neutrale lijn die donker blijft. Het is wel onnoodig over de optische theorie van de gebogen glazen balk, die zeer eenvoudig is en in vele handboeken is overgegaan, meer te zeggen. Het meest verfijnde onderzoek dat met zulk een balkje verricht is, is misschien dat van Lord RAYLEIGH[1]), toen hij de vraag stelde of dubbele breking optreedt bij beweging door den aether.

De plaats van den donkeren band kan door een paar draadjes op het balkje bevestigd, en die den band insluiten worden bepaald. Wordt een dubbelbrekende stof, met verticale en horizontale hoofdrichtingen, in den lichtbundel gebracht dan verschuift de zwarte band naar boven of beneden, afhankelijk van het teeken der breking.

De gevoeligheid der methode kan binnen vrij wijde grenzen worden gewijzigd. Zij wordt vergroot 1°. door vermindering van de belasting op de einden der glasstaaf, 2°. door vergrooting van den afstand der steuncylindertjes. Naar omstandigheden kan men de gevoeligheid kiezen.

In absolute maat werd de dubbele breking, althans bij de grootere waarden, bepaald met behulp van een parallel compensator van SOLÉIL—BABINET. De verplaatste donkere band kan daarmee in zijn oorspronkelijken stand teruggebracht worden. De compensator kan gemakkelijk in of uit den lichtbundel worden geschoven.

Voor zeer zwakke waarden der dubbele breking schijnt het voor de hand te liggen om door buiging, in den een of anderen zin, van een tweeden balk den oorspronkelijken toestand in het gezichtsveld weer te herstellen. Wij hebben deze methode nog niet systematisch toegepast.

De grens van de gevoeligheid der methode kan men vinden door het gewicht te bepalen noodig om eene nog juist zichtbare dubbele breking, dus verplaatsing van den band, te weeg te brengen in een verticale dunne glasplaat, die in de lengterichting wordt gedrukt.

[1]) RAYLEIGH. Phil. Mag. (6) 4. p. 678. 1902.

Bij deze grensbepaling is de compensator van SOLEIL—BABINET uitgeschakeld. De constante, die den invloed van den druk op de dubbele breking voor de verticale glasplaat aangeeft wordt in eene afzonderlijke proef bepaald. De glazen balk en de genoemde compensator maken dan beide deel van de inrichting uit. De juist zichtbare verandering van phase bedraagt in ons geval $6.10^{-5}\lambda$.

4. In een voorkamer, die aan de eigenlijke waarnemingsbuis voorafging werd de salmiaknevel gevormd. De beide gassen zoutzuur en ammonia werden, na gedroogd te zijn, daarheen onder geringen druk toegevoerd. Na de waarnemingsbuis te hebben doorloopen kon de nevel door een afvoerbuis worden weggevoerd. De dichtheid van den nevel en de grootte zijner constitueerende deeltjes kon door de verhouding der beide gassen worden geregeld.

Als electriciteitsbron werd eene electriseermachine of een transformator, waarmede spanningen tusschen 1000 en 10000 Volt konden worden verkregen, gebezigd.

De vraag of er dichroisme of dubbele breking is (zie § 2) kon nu dadelijk worden beslist. Door dichroisme zal een draaiing van het polarisatievlak optreden, en dus een *flauwer* worden van den donkeren band zonder verplaatsing. Dubbele breking moet een verplaatsing van den band geven. De eerste proeven met den salmiaknevel leerden dadelijk dat er alleen een dubbele breking is, de zwarte band verplaatste zich duidelijk. Het effect bleek bij benadering evenredig aan het kwadraat der electrische kracht.

Bezigt men een transformator dan moet men evenzeer eene verplaatsing van den zwarten band krijgen, die men gemakkelijk berekenen kan en waarvan de richting der verplaatsing afhangt van den aard der stof.

5. De uitkomsten der metingen zullen later worden medegedeeld. De richting van het KERR-effect in salmiaknevel is tegengesteld aan die welke voor gewoon glas wordt opgegeven.

6. Wij hebben gezocht naar een verband tusschen de specifieke waarde van het effect in den nevel en in vaste salammoniakkristallen. De laatste waren nooit vrij van fouten te verkrijgen. Misschien is het daaraan toe te schrijven dat de specifieke werking in den nevel een groot aantal malen die in de vaste stof scheen te overtreffen. Het resultaat is te opvallend om niet nog nadere bevestiging te eischen. Of zou de beweeglijkheid der zich richtende deeltjes in den vasten toestand geringer zijn?

7. De proef van § 4 bewijst op zeer uitdrukkelijke wijze dat bij het KERR-effect eene directe en niet een door mechanischen druk van de condensator-platen uitgaande werking bestaat.

8. Behalve nevels van salmiak in verschillende verdunning zijn nog andere nevels onderzocht, die bij een latere gelegenheid zullen worden besproken. Zij kunnen verkregen worden door verhitting van stoffen of door chemische processen, waaronder dan ook de actinische wolken van TYNDALL gerekend worden te ontstaan. Wij hebben bij enkele proeven ook stofnevels gebezigd, waarbij eene substantie tot uiterst fijn poeder werd gemaakt en dan door een luchtstroom tusschen de condensator-platen werd geblazen. Met seignettezout en glaspoeder krijgt men aldus gemakkelijk wolken. Het effect van een glasnevel is, zooals te verwachten was, in denzelfden zin als die van het oorspronkelijke glas.

9. De in § 3 geschetste methode, waarbij een gebogen balk en een compensator van SOLEIL-BABINET (of een tweede balk) gecombineerd worden, laat ook toe om van zeer kleine hoeveelheden vloeistof richting en grootte van het KERR-effect waar te nemen en te meten. Met condensator-platen van enkele vierkante millimeters oppervlak kan met potentiaalverschillen van enkele honderden Volts het KERR-effect in nitrobenzol worden waargenomen.

Nauwkeurige uitkomsten kan men natuurlijk alleen met een langen condensator verkrijgen. Een groote moeilijkheid geven bij alle proeven over electrische dubbele breking de optische storingen, die door warmteontwikkeling in het electrische veld ontstaan. Men moet den tijd van waarneming dus zoo klein mogelijk maken. Aanbeveling verdient de volgende methode van instelling. Compenseer de verplaatsing van den donkeren band zoo goed mogelijk, terwijl het veld aanstaat. Verbreek het veld. De donkere band verspringt dan. Men kan nu controleeren of de instelling juist was door één oogenblik het veld aan te brengen. De waarneming of de donkere band dan tusschen de vaste draadjes komt, vordert bijna geen tijd.

Wiskunde. — De Heer SCHOUTE biedt eene mededeeling aan, getiteld: „*Oppervlakken, ruimtekrommen en puntgroepen als meetkundige plaatsen van toppen van bepaalde stelsels van kegels*" [1]). (Eerste mededeeling).

1. Als gegeven beschouwen we $(n+2)_2$ paren elkaar kruisende rechten (a_i, a'_i), (b, b'), waarbij i achtereenvolgens de waarden $1, 2, \ldots, \frac{1}{2}n(n+3)$ aanneemt. Door t_{a_i} wordt een transversaal van (a_i, a'_i) aangeduid, door t_b een transversaal van (b, b'). De punten P, die $(n+2)_2$ op een kegel K^n van den n^{den} graad liggende transversalen t_{a_i}, t_b uit-

[1]) Naar aanleiding van de laatste mededeeling van Dr. JAN DE VRIES (deze Verslagen, blz. 201).

zenden, vormen een oppervlak (P), waarvan de graad gezocht wordt.

Eerst zij echter opgemerkt, dat de $2(n+2)_2$ gegeven rechten (a_i, a'_i), (b, b') op het oppervlak liggen en wel n-maal. Immers, de kegel K^n, die een willekeurig punt P van b tot top en de door dit punt uitgezonden transversalen t_{a_i} tot ribben heeft, snijdt de bij b behoorende rechte b' in n punten en komt dus n-maal voor onder de beschouwde verzameling van kegels K^n, nl. éénmaal voor elk dier n snijpunten.

Bovendien blijkt onmiddellijk, dat ieder punt van elk der twee gemeenschappelijke transversalen $t_{i,k}$ en $t'_{i,k}$ van de paren (a_i, a'_i) en (a_k, a'_k) dienst kan doen als top, wijl voor zulk een punt slechts $(n+2)_2-1$ ribben gevonden worden. Dus zijn deze lijnen, $6(n+3)_4$ in aantal, enkelvoudige lijnen van (P).

2. Om den graad van (P) te bepalen zoeken we het aantal der aan de vraag voldoende punten P gelegen op een willekeurige transversaal t_b door middel van een in een willekeurig aangenomen vlak π liggende figuur, die op de volgende wijs met onze ruimtefiguur in verband staat.

We beschouwen de door de punten P van t_b uitgezonden transversalen t_{a_i} en merken op, dat deze een regelschaar (t_b, a_i, a'_i) vormen met t_b, a_i, a'_i tot richtlijnen. Het kwadratisch oppervlak, dat deze regelschaar draagt, snijdt π volgens een kegelsnee k_i^2 en op deze snijdt de regelschaar een puntreeks in, projectief verwant met de reeks der punten P op t_b. Zoo ontstaat in π een stelsel van $(n+2)_2-1$ onderling projectief verwante kromme puntreeksen met de bijzonderheid, dat het snijpunt B van π met t_b een aan allen gemeenschappelijk overeenkomstig punt is. Zoo dikwijls nu als de met een van B verschillend punt P van t_b overeenkomende punten P_i dezer puntreeksen op een door B gaande kromme c^n van den n^{den} graad liggen, zoo dikwijls snijdt t_b het oppervlak (P) buiten b en b'; m. a. w. als het eerste aantal p is, dan stelt $p+2n$ den graad van (P) voor. Nu is het aantal p gemakkelijk te bepalen. Neemt men in π een coördinatendriehoek aan, waarvan B het hoekpunt $x_2=0$, $x_3=0$ is, dan zijn de $(n+2)_2-1$ puntreeksen door

$$x_1^{(i)} = f_{1,i}\lambda^2 + g_{1,i}\lambda + h_{1,i},\; x_2^{(i)} = f_{2,i}\lambda^2 + g_{2,i}\lambda + h_{2,i},\; x_3^{(i)} = f_{3,i}\lambda^2 + g_{3,i}\lambda + h_{3,i}$$

voor te stellen, waarbij — als $\lambda=0$ aan het gemeenschappelijk punt B beantwoordt — $h_{2,i}$ en $h_{3,i}$ voor alle waarden van i verdwijnen. Dus wordt de vergelijking der kromme c_i^n door de $(n+2)_2-1$ bij λ behoorende punten P_i der puntreeksen verkregen door het nul

stellen van een determinant van den graad $(n+2)_2$, waarvan

$$x_1^n,\ x_1^{n-1}x_2,\ x_1^{n-1}x_3,\ x_1^{n-2}x_2^2,\ x_1^{n-2}x_2x_3,\ \ldots,\ x_3^n$$

de eerste rij uitmaakt terwijl de overige rijen hieruit worden afgeleid door voor x_1, x_2, x_3 achtereenvolgens de met de verschillende waarden van i overeenstemmende kwadratische λ-vormen van $x_1^{(i)}, x_2^{(i)}, x_3^{(i)}$ in de plaats te stellen. Invoeging van $1, 0, 0$ voor x_1, x_2, x_3 in de eerste rij doet dan verder de gezochte voorwaardevergelijking vinden, die λ bepaalt. Omdat door deze invoeging van de eerste rij slechts het eerste element overblijft, is de bedoelde voorwaardevergelijking $\Delta = 0$, als Δ de minor van den determinant naar x_1^n aanduidt. Deze minor zou in λ van den graad $\frac{1}{2}n(n+3)$ maal $2n$ of $n^2(n+3)$ zijn, als $h_{2,i}$ en $h_{3,i}$ niet voor alle waarden van i verdwenen. Nu moet die graad verminderd worden, omdat men de elementen der kolommen 1 en 2 van den minor door λ, die van de kolommen 3, 4 en 5 door λ^2, die van de kolommen 6, 7, 8 en 9 door λ^3, enz. en die der laatste $n+1$ kolommen door λ^n deelen kan, terwijl de waarde nul van λ met het coïncidentiepunt B der puntreeksen overeenstemt en dus buiten beschouwing blijven moet. Zoo is dus $n^2(n+3)$ te verminderen met

$$2.1 + 3.2 + 4.3 + \ldots + (n+1)n = \frac{1}{3}n(n+1)(n+2) = 2(n+2)_3$$

en vinden we $p = n^2(n+3) - 2(n+2)_3$ en dus voor den graad $p + 2n$ van (P)

$$n^2(n+3) - \frac{1}{3}n(n+1)(n+2) + 2n = \frac{2}{3}n(n+1)(n+2) = 4(n+2)_3$$

Dus geldt:[1])

STELLING I. ,,De meetkundige plaats der punten P, die op een kegel K^n gelegen transversalen uitzenden naar $(n+2)_2$ willekeurig gegeven paren rechten is een oppervlak (P) van den graad $4(n+2)_3$, waarvan deze rechten n-voudige en de paren transversalen dezer paren rechten twee aan twee enkelvoudige rechten zijn."

Voor $n=1$ is de uitkomst in de aangehaalde mededeeling gegeven; voor $n=2$ laat ze een eenvoudige controle toe. In het bijzondere geval nl. dat de zes paren gegeven rechten in zes paren elkaar

---

[1]) Wij merken op, dat men met behulp van bovenstaande methode even gemakkelijk het aantal der op een *willekeurige* rechte gelegen punten der meetkundige plaats bepaalt; in dit geval zou de determinant zelf met zijn $(n+2)_2$ rijen, ieder van den graad $2n$ in λ, van den graad $6(n+2)_3$ in λ geworden zijn en vermindering met $2(n+2)_3$ dezelfde uitkomst $4(n+2)_3$ opgeleverd hebben. Dit bevestigt, dat de gegeven lijnen n-voudige lijnen der meetkundige plaats zijn.

snijdende rechten overgaan, moet iedere kwadratische kegel van het stelsel met betrekking tot het samenstel van snijpunt A_i en verbindingsvlak α_i van ieder paar òf door A gaan òf een in α gelegen top hebben, in welk laatste geval de kegel dubbel telt, éénmaal voor elk der beide dan in α_i liggende ribben. Zoo vindt men dan het bekende kernoppervlak der toppen van de kegels door zes gegeven A_i en behalve dit oppervlak O^4 met zijn 25 rechten zes dubbel tellende vlakken α_i, d. i. dus een O^{16}, zoo als de stelling verlangt.

Omgekeerd volgt uit de beschouwing van het overeenkomstige geval voor willekeurige n, d. i. voor het geval van $(n+2)_2$ paren elkaar snijdende rechten:

STELLING II. „De meetkundige plaats van de toppen der kegels K^n gaande door $(n+2)_2$ willekeurig gegeven punten is een oppervlak van den graad $(n+2)_3$, waarvan de gegeven punten n-voudige punten zijn."

In het bijzondere geval van $(n+2)_2$ paren elkaar snijdende rechten bestaat het oppervlak $O^{4(n+2)_3}$ der kegeltoppen nl. uit $(n+2)_2$ vlakken α_i, die n-maal tellen, en het oppervlak dezer tweede stelling. Daaruit volgt voor den graad van dit laatste

$$4\,(n+2)_3 - n\,(n+2)_2 = 4\,(n+2)_3 - 3\,(n+2)_3 = (n+2)_3\,.$$

Omdat de verbindingslijnen der $(n+2)_2$ snijpunten A_i van de lijnenparen op $O^{(n+2)_3}$ liggen, moet elk dier punten een n-voudig punt van dit oppervlak zijn.

3. Zijn we tot hiertoe in staat geweest voor een willekeurige waarde van n geldende stellingen te geven, bij de bepaling van de ruimtekromme ϱ, die de meetkundige plaats is van het punt P, dat op een kegel K^n liggende transversalen naar $\frac{1}{2}\,n\,(n+3)+2$ paren rechten (a_i, a'_i), (b, b'), (c, c') uitzendt, moeten we de gevallen $n=2$, $n=3$, enz. afzonderlijk behandelen. We zullen eerst doen uitkomen, wat hiervan de reden is, en ons daarna in deze mededeeling tot het geval $n=2$ bepalen.

De oppervlakken $(P)_b$ en $(P)_c$, die op de in stelling I aangegeven wijs bij de stelsels (a_i, a'_i), (b, b') en (a_i, a_i), (c, c') behooren, hebben als zoodanig de $\frac{1}{2}\,n\,(n+3)$ paren lijnen a_i, a'_i tot gemeenschappelijke n-voudige, de $\frac{1}{2}\,n\,(n+3)\left[\frac{1}{2}\,n\,(n+3)-1\right]$ deze paren twee aan twee genomen snijdende transversalen tot gemeenschappelijke enkelvoudige lijnen. Dus snijden deze oppervlakken elkaar nog volgens een kromme van den graad

$$\frac{4}{9} n^2 (n+1)^2 (n+2)^2 - n^3 (n+3) - \frac{1}{4} n (n+3) (n^2+3n-2)$$

$$= \frac{1}{36} n (n+1) (16n^4+80n^3+83n^2-53n+54).$$

Hadden we nu zekerheid, dat elk punt P dezer aanvullingskromme de top is van een kegel K^n met de door dit punt naar de $\frac{1}{2} n(n+3) + 2$ paren gegeven rechten uitgezonden transversalen tot ribben, dan was hiermee de gezochte ruimtekromme ϱ gevonden. Dit is echter alleen het geval voor $n=1$ als wanneer de verkregen uitkomst naar behooren (zie de aangehaalde studie) een ϱ^{10} oplevert. Want voor hoogere waarden van n bestaat de gevonden aanvullingsdoorsnee uit twee of meer deelen, waarvan er een of meer niet tot de meetkundige plaats behooren. We moeten om dit te doen zien de gevallen $n=2$ en $n>2$ afzonderlijk beschouwen.

Voor $n=2$ hebben de twee oppervlakken O_b^{16} en O_c^{16} behalve de tien gemeenschappelijken dubbellijnen en de twintig gemeenschappelijke enkelvoudige rechten nog de vijf — zoo als blijken zal met geen oplossingen in verband staande – ruimtekrommen ϱ^{10} gemeen, die de meetkundige plaatsen zijn van het punt, dat in een vlak liggende transversalen uitzendt naar vier der vijf paren (a_i, a'_i). Is P_1 een punt, waarvoor de transversalen naar de paren (a_2,a'_2), (a_3,a'_3), (a_4, a'_4), (a_5, a'_5) in een vlak α_1 liggen en stellen β_1 en γ_1 de vlakken der transversalenparen naar (a_1, a_1'), (b,b') en (a_1, a'_1), (c,c') voor, dan zijn (α_1, β_1) en (α_1, γ_1) in vlakkenparen ontaarde kwadratische kegels behoorende bij de twee zestallen lijnenparen (a_i, a'_i), (b,b') en (a_i, a'_i), (c,c') en ligt P_1 dus op O_b^{16} en O_c^{16} zonder top te zijn van een kwadratischen kegel met de transversalen naar de *zeven* lijnenparen (a_i, a'_i), (b,b'), (c, c') tot ribben. Zoo levert elk der viertallen uit de vijf lijnenparen (a_i, a'_i) een aan het vraagstuk vreemde ϱ_i^{10} gemeen aan O_b^{16} en O_c^{16}, en herleidt de boven gevonden kromme ϱ^{196} zich door afsplitsing van vijf krommen ϱ^{10} tot de gezochte meetkundige plaats ϱ^{146}.

De uitkomst ϱ^{146} wordt gemakkelijk als volgt gecontroleerd. Als we uitgaan van zeven paren elkaar *snijdende* lijnen en A_i en α_i, $(i=1,2,\ldots,7)$, de zeven snijpunten en verbindingsvlakken aanduiden, bestaat de gezochte meetkundige plaats uit:

1°. de kernkromme ϱ^6 van de toppen der kegels begrepen in het net der oppervlakken O^2 door de zeven punten A_i,

2°. de doorsnee c^4 van elk der zeven vlakken α_i met het kern-

oppervlak O^4 behoorende bij de zes punten A met van i verschillenden index, *dubbel* geteld,

3°. de snijlijnen der zeven vlakken a_i twee aan twee, *viermaal* geteld.

Werkelijk is $6 + 7 . 4 . 2 + 21 . 1 . 4 = 146$.

De hiermee aangewezen noodzakelijkheid tot afsplitsing, voortspruitende uit het optreden van een meetkundige plaats van punten P, waarvoor de bij (a_i, a'_i), (b, b') en (a_i, a'_i), (c, c') behoorende kegels K_b^n en K_c^n zich splitsen in een gemeenschappelijk deel K^p en twee aanvullende verschillende deelen K_b^{n-p} en K_c^{n-p}, blijft tot $n = 2$ beperkt. Want deze meetkundige plaats kan alleen optreden onder de voorwaarde

$$[\tfrac{1}{2}p(p+3)+2] + \tfrac{1}{2}(n-p)(n-p+3) = [\tfrac{1}{2}n(n+3)+1].$$

Immers, dan geeft de meetkundige plaats der punten, waarvoor $\frac{1}{2}p(p+3)+2$ transversalen op een K^p liggen, een op O_b^{16} en O_c^{16} gelegen aan het vraagstuk vreemde kromme. Wijl deze voorwaarde zich herleidt tot $p(n-p)=1$ wordt het eenige geval door $p=1, n=2$, geleverd.

We gaan nu tot de beschouwing der gevallen $n > 2$ over en nemen daarbij $n = 3$ als voorbeeld. Ook in dit geval hebben de bij de stelsels (a_i, a'_i), (b, b') en (a_i, a'_i), (c, c') behoorende oppervlakken $(P)_b$ en $(P)_c$, waarbij i nu gaat van 1 tot en met 9, behalve de 18 gemeenschappelijke drievoudige lijnen en de 72 gemeenschappelijke enkelvoudige nog een met geen oplossingen in verband staande ruimtekromme gemeen, nl. de kromme, die met de twee groepen van 18 en 72 rechten de meetkundige plaats is van het punt P, dat naar de negen paren (a_i, a'_i) transversalen uitzendt, die, in stede van een enkelen K^3 te bepalen, de basisribben vormen van een bundel kegels K^3. En deze bijzonderheid blijft bij grootere waarden van n voorkomen. We kunnen nl. in het algemeen zeggen, dat er voor $n > 2$ een ruimtekromme te vinden is, die met de twee bij die waarde van n optredende stelsels van rechten de meetkundige plaats vormt van het punt P, waarvoor de naar de $(n+2)_2$ paren (a_i, a'_i) uitgezonden transversalen een bundel kegels K^n bepalen. Is de graad dezer meetkundige plaats eenmaal bekend, dan is ook de graad van de bij $(n+2)_2+1$ paren gegeven rechten behoorende ruimtekromme ϱ gevonden. Hoewel nu de theoretische bepaling van den graad der bovengenoemde meetkundige plaats geen moeilijkheden oplevert, eischt de praktische uitwerking meer ruimte dan waarover we hier wenschen te beschikken; vandaar, dat we ons verder tot het geval $n = 2$ beperken.

4. Nu gebleken is, dat de bij $n=1$ behoorende ruimtekromme ϱ^{10} in het onderzoek van het geval $n=2$ een rol speelt, is het te verwachten, dat de twintig punten met complanaire transversalen-vijftallen (zie de aangehaalde studie) dit ook zullen doen.

Zij D een punt, waarvoor de vijf transversalen t_{a_i} naar de paren (a_i, a'_i) in een vlak σ liggen, en l een willekeurige lijn door D niet in σ gelegen. Dan levert de in art. 2 aangegeven methode met behulp van de zes regelscharen (l, a_i, a'_i), (l, b, b') in σ zes projectief verwante puntreeksen en wel vijf op rechten r_i en een op een door D gaande kegelsnee. Dus komt het aantal punten, dat l buiten D om met O_b^6 gemeen heeft, overeen met den graad van de determinantenvergelijking

$$\begin{vmatrix} (u_{1,i}\lambda + v_{1,i})^2 , & (u_{1,i}\lambda + v_{1,i})(u_{2,i}\lambda + v_{2,i}) , & \ldots , & (u_{3,i}\lambda + v_{3,i})^2 \\ (f_1\lambda^2 + g_1\lambda + h_1)^2, & (f_1\lambda^2 + g_1\lambda + h_1)(f_2\lambda^2 + g_2\lambda + h_2), & \ldots , & (f_3\lambda^2 + g_3\lambda + h_3)^2 \end{vmatrix} = 0$$

in λ, d. i. 14. Dus is D een dubbelpunt [1]) van O_b^{16}. Wijl de vijf krommen ϱ_i^{10}, die telkens met vier der vijf paren (a_i, a'_i) in verband staan, door D gaan, is de raakkegel van O_b^{16} in D door de raaklijnen in D aan deze vijf krommen bepaald; dus is niet alleen het punt D zelf maar ook de raakkegel in D aan O_b^{16} ten eenenmale van het zesde paar (b, b') onafhankelijk. Dus hebben de oppervlakken O_b^{16} en O_c^{16} in het gemeenschappelijk dubbelpunt een gemeenschappelijken raakkegel. Maar hieruit volgt, dat de totale doorsnee dier oppervlakken zesmaal door D gaat. Want, als D oorsprong is en t_k in x, y, z een homogenen vorm van den graad k voorstelt, zijn de vergelijkingen dier oppervlakken in de gedaante

$$t_2 + t_3 + \ldots + t_{16} = 0 \quad , \quad t_2 + t'_3 + \ldots + t'_{16} = 0$$

te schrijven en gaat dus door de volledige doorsnee van beiden het oppervlak

$$(t_3 - t'_3) + (t_4 - t'_4) + \ldots + (t_{16} - t'_{16}) = 0,$$

dat in den oorsprong een drievoudig punt heeft. Wijl de vijf krommen ϱ_i^{10} gezamenlijk vijfmaal door D gaan, moet de aanvullingsdoorsnee $d_{b,c}^{+6}$ dit eenmaal doen; bovendien ligt de raaklijn in D aan deze laatste kromme op den gemeenschappelijken raakkegel van O_b^{16} en O_c^{16} in D.

Behalve de twintig gemeenschappelijke dubbelpunten D bezit elk der beide oppervlakken nog 100 dubbelpunten, die we door E_b en

---

[1]) Dit was hieruit reeds te voorzien, dat de bij D behoorende kwadratische kegel onbepaald is, wijl men met δ een *willekeurig* vlak door de transversaal t_b vereenigen kan.

E_c voorstellen. De 100 punten E_c, die 20 aan 20 bij het paar (b, b') en vier der vijf paren (a_i, a'_i) behooren, liggen als punten van de krommen ϱ_i^{10} op O_c^{16}; om dezelfde reden bevinden de 100 punten E zich op O_b^{16}. Door de 200 punten E_b en E_c, die dubbelpunten zijn van het eene en enkelvoudige punten van het andere der beide oppervlakken O_b^{16}, O_c^{16}, gaat de totale doorsnee der oppervlakken tweemaal; wijl de krommen ϱ_i^{10} dit gezamenlijk eenmaal doen, moet de aanvullingsdoorsnee $\varrho_{b,c}^{146}$ deze 200 punten bevatten. [1])

5. Ter bepaling van het aantal der punten, die op een kwadratischen kegel liggende transversalen uitzenden naar acht paren elkaar kruisende lijnen, is het noodig te weten, hoeveel punten de kromme $\varrho_{b,c}^{146}$ gemeen heeft met elk der 14 bepalende rechten (a_i, a'_i), (b, b'), (c, c') en met elk der 42 transversalen dezer zeven paren twee aan twee genomen. Natuurlijk is 16 het eerste aantal; want het bij zes der zeven paren behoorende oppervlak O^{16} wordt door elk der beide rechten van het zevende paar in 16 punten gesneden. Verder vindt men met behulp van de methode van art. 2 voor het tweede getal, daar in het algemeen door p voorgesteld, voor $n = 2$ de uitkomst 12.

6. We gaan nu over tot de bepaling van het aantal der punten P, die op een kwadratischen kegel liggende transversalen uitzenden naar de acht gegeven paren (a_i, a'_i), $i = 1, 2, 3, 4, 5$ en (b, b'), (c, c'), (d, d'). Daartoe beschouwen we de drie stelsels

$$(a_i, a'_i),\ (b, b') \qquad (a_i, a'_i),\ (c, c') \qquad (a_i, a'_i),\ (d, d')$$

en de met deze overeenkomende oppervlakken O_b^{16}, O_c^{16}, O_d^{16}, om nu de vraag te stellen hoeveel der 2336 snijpunten van O_d^{16} met $\varrho_{b,c}^{146}$ aan de eischen van het vraagstuk voldoen.

Daarbij moeten we onze aandacht vestigen op de volgende groepen van punten, die aan het vraagstuk vreemd zijn:

a. de twintig gemeenschappelijke dubbelpunten D van O_b^{16}, O_c^{16}, O_d^{16},

b. de honderd dubbelpunten E_b van O_b^{16} en de honderd dubbelpunten E_c van O_c^{16},

---

[1]) Het was te voorzien, dat de punten E_b en E_c op $\varrho_{b,c}^{146}$ moeten liggen. Want voor een op ϱ_1^{10} gelegen punt E_b bestaat de bij O_c^{16} behoorende kegel uit het vlak α der transversalen $t_{a_2}, t_{a_3}, t_{a_4}, t_{a_5}$ en het vlak β der transversalen t_{a_1}, t_c, terwijl de bij O_b^{16} behoorende kegel uit α en een *willekeurig* vlak door t_{a_1} bestaat, zoodat men voor dit laatste ook β aannemen kan.

c. de zestientallen van punten F, waarin elk der tien rechten a_i de kromme $\varrho^{146}_{b,c}$ ontmoet,

d. de twaalftallen van punten G, waarin $\varrho^{146}_{b,c}$ gesneden wordt door elk der twintig op twee der paren (a_i, a'_i) rustende transversalen,

e. de veertigtallen van punten H gemeen aan elk der vijf oppervlakken $O^4_{a_i, b, c}$ en de overeenkomstige ruimtekromme ϱ^{10}_i.

We beschouwen elk dezer vijf groepen afzonderlijk.

a. De 20 punten D tellen *drie*maal onder de snijpunten van $\varrho^{146}_{b,c}$ en O^{16}_d, want de kromme raakt in het dubbelpunt van het oppervlak den raakkegel van het oppervlak aan.

b. Elk der 200 punten E_b, E_c telt voor *een* snijpunt.

c. Een snijpunt F van a_1 met $\varrho^{146}_{b,c}$ telt voor *vier* snijpunten; want de bij de zes paren $(a_2, a'_2), \ldots, (a_5, a'_5)$, (b, b'), (c, c') behoorende kegel met F tot top heeft met a'_1 twee punten gemeen en F ligt op een dubbellijn van O^{16}_c.

d. Een snijpunt G van $t_{1,2}$ met $\varrho^{146}_{b,c}$ telt voor *een* snijpunt.

e. Een snijpunt H van $O^4_{a_1, b_1 c}$ en ϱ^{10}_1 zendt drie in een vlak α liggende transversalen naar (a_1, a'_1), (b, b'), (c, c') en vier in een vlak β liggende transversalen naar de vier overige paren $(a_2, a'_2), .., (a_5, a'_5)$. Dus ligt H op $\varrho^{146}_{b,c}$. Wijl het raakvlak in H aan O^{16}_d het gemeenschappelijk raakvlak van O^{16}_b en O^{16}_c in H volgens de raaklijn in H aan ϱ^{10}_1 moet snijden, geldt H voor *een* snijpunt.

Wijl deze puntgroepen de eigenschap hebben, dat de voor die punten bij O^{16}_d behoorende kwadratische kegel verschilt van den bij O^{16}_b en O^{16}_c behoorenden, moeten zij als met geen oplossing van het vraagstuk in verband staande ter zijde gesteld worden. Dus is het gevraagde aantal

$$2336 - 3 \cdot 20 - 200 - 4 \cdot 10 \cdot 16 - 20 \cdot 12 - 5 \cdot 40 = 996.$$

Het gevonden aantal 996 wordt gemakkelijk gecontroleerd. In het bijzondere geval van acht paren elkaar *snijdende* rechten, waarbij (A_i, α_i), $i = 1, 2, \ldots, 8$ voor elk der paren snijpunt en verbindingsvlak aangeeft, vindt men de volgende oplossingen:

1°. de toppen der *vier* kegels door de acht punten A_i,

2°. in elk der *acht* vlakken α_i de toppen der *zes* kegels door de zeven niet in het vlak liggende punten A_i, *dubbel* geteld,

3°. in elk der *acht-en-twintig* snijlijnen der 8 vlakken α_i twee aan twee de toppen der *vier* kegels door de zes niet in de twee vlakken liggende punten A_i, *viermaal* geteld,

4°. elk der *zes-en-vijftig* snijpunten van de 8 vlakken α_i drie aan drie, *achtmaal* geteld. Dit geeft

$$\begin{aligned} 1 . 4 . 1 &= 4 \\ 8 . 6 . 2 &= 96 \\ 28 . 4 . 4 &= 448 \\ 56 . 1 . 8 &= 448 \\ \hline & 996 \end{aligned}$$

7. We vereenigen de voor $n = 2$ gevonden uitkomsten in de

STELLING III. „De meetkundige plaats van het punt P, dat op een kwadratischen kegel liggende transversalen uitzendt naar zes willekeurig [1]) gegeven paren rechten is een oppervlak O^{16}. Dit oppervlak heeft de 12 gegeven rechten tot dubbellijnen en de 15 paren transversalen der zes gegeven paren twee aan twee genomen tot enkelvoudige; bovendien bevat het de 15 ruimtekrommen ϱ^{10}, die de meetkundige plaats vormen van het punt, waarvoor vier der zes transversalen complanair zijn. Deze 15 krommen snijden elkaar vijf aan vijf in 120 punten, waarvoor vijf der zes transversalen complanair zijn; elk dezer punten is een dubbelpunt van O^{16} met door de raaklijnen der vijf er door gaande krommen ϱ^{10} bepaalden raakkegel."

„De meetkundige plaats van het punt P met op een kwadratischen kegel liggende transversalen naar zeven willekeurig gegeven paren rechten is een ruimtekromme ϱ^{146}, die met elk der 14 gegeven rechten 16 en met elk der 42 transversalen der zeven gegeven paren twee aan twee genomen 12 punten gemeen heeft; ze gaat door de dubbelpunten der bij zes van de zeven gegeven paren behoorende oppervlakken O^{16} en raakt in die punten den raakkegel dier oppervlakken aan."

„Het aantal punten P, dat op een kwadratischen kegel liggende transversalen uitzendt naar acht willekeurig gegeven paren rechten is 996".

In volgende mededeelingen hopen we deze beschouwingen op de gevallen $n = 3$, 4, enz. uit te strekken en meerdimensionale uitbreidingen aan te wijzen.

---

[1]) We wenschen niet ons hier in bijzondere gevallen te verdiepen. Alleen zij aangegeven, dat het oppervlak O^{16} onbepaald wordt, als we tot verkrijging van de zes paren rechten aan elk van twee lineaire complexen een drietal paren toegevoegde rechten ontleenen.

Wiskunde. — De Heer JAN DE VRIES biedt eene mededeeling aan van den Heer D. MONTESANO te Napels: „*Sur la théorie des complexes bilinéaires de coniques.*"

(Mede aangeboden door den Heer W. KAPTEYN).

1. Les définitions que j'ai données pour les congruences et pour les complexes de coniques de l'espace, peuvent se transporter aux systèmes analogues de courbes d'ordre quelconque.

On a ainsi:

Un système algébrique doublement infini de lignes de l'espace, du même ordre n, forme une congruence. L'*ordre* de la congruence est le nombre des lignes du système passant par un point arbitraire; la *classe*, pour $n > 1$, est le nombre des lignes du système qui rencontrent en deux points une droite quelconque de l'espace. Une congruence d'ordre 1 est *linéaire*; elle est *bilinéaire* si l'ordre et la classe sont égales à 1.

Un système algébrique triplement infini de lignes de l'espace du même ordre n forme un *complexe*.

L'*ordre* d'un complexe de courbes planes d'ordre $n > 1$ est le nombre de courbes du système qui appartiennent à un plan quelconque de l'espace; la *classe* est celle du cône enveloppé par les plans des lignes du système passant par un point arbitraire de l'espace.

Le complexe est linéaire s'il est d'ordre 1; il est bilinéaire si l'ordre et la classe sont égales à 1.

2. En 1892 j'ai developpé entièrement [1]) la théorie des congruences bilinéaires de coniques, en montrant avant tout qu'une congruence de ce type est formée par les intersections des plans d'une gerbe avec les quadriques homologues d'un réseau homographique [2]). Aussitôt j'ai achevé l'étude des complexes bilinéaires de coniques; elle devait former un des chapitres de mon livre: „*La Géométrie des coniques de l'espace*", qui paraîtra prochainement.

Mr. GODEAUX, qui avait été déjà informé de mes travaux et de la publication prochaine de mes recherches sur les complexes bilinéaires

[1]) Su di un sistema lineare di coniche nello spazio. Atti della R. Accademia delle Scienze di Torino, vol. XXVII, 1892.

[2]) M. GODEAUX dit que ce théorème est de M. VENERONI (Recherches sur les systèmes de coniques de l'espace. Mémoires de la Société royale des Sciences de Liège. 3me s. t. IX 1911, p. 17). La démonstration de M. VENERONI (Sopra alcuni sistemi di cubiche gobbe. Rendiconti del Circolo matem. di Palermo, t. XVI, 1902, p. 215) est postérieure de dix ans à la mienne!

de coniques, s'occupa, en 1907, des mêmes complexes dont je lui avais donné la définition.

Les résultats de ses recherches, qu'il a publiées [1]), peuvent se résumer dans les théorèmes suivants A), B), C).

A) *Il y a quatre types de complexes bilinéaires de coniques suivant que les coniques du complexe sont*

1°. *sur les quadriques d'un système linéaire* ∞^3 Σ;

2°. *sur les quadriques d'un réseau* P;

3°. *sur les quadriques d'un faisceau* Φ;

4°. *sur une même quadrique.*

Dans le premier cas la correspondance (1,1) *entre les quadriques de* Σ *et les plans des coniques situées sur ces quadriques est projective* [2]).

Mais ce théorème:

est incomplet pour le 2ème et 3ème type car les correspondances $(1, \infty)$, $(1, \infty^2)$ entre les quadriques du réseau P ou du faisceau Φ et les plans de l'espace ne sont pas définies; il n'est pas vrai pour le complexe du 4ème type, qui, étant formé par les sections planes d'une quadrique, est d'ordre 1 et de classe 0; enfin il n'a pas de fondement car les quatres types se réduisent, dans tous les cas, à un seul. En effet j'ai démontré que:

Tout complexe bilinéaire de coniques est formé par les sections des plans de l'espace avec les quadriques correspondantes d'un système linéaire triplement infini, projectif à l'espace lieux des plans.

3. Après cela les deux autres théorèmes suivants B et C de M. Godeaux n'ont plus d'importance.

B). *Tout complexe bilinéaire de coniques est engendré par l'intersection des éléments homologues de deux variétés en correspondance birationnelle; l'une de ces variétés est constituée par les plans de l'espace, l'autre par une triple infinité homaloïdique de quadriques appartenant à un système linéaire* ∞^5.

C) *Tout complexe bilinéaire de coniques est birationnellement équivalent au complexe engendré par l'intersection des plans de l'espace et des quadriques homologues d'un système linéaire* ∞^3 *en correspondance birationnelle* [3]).

Mais on peut encore observer que ces deux théorèmes n'expriment

[1]) Notes 1ère et 2ème: Bull. de l'Acad. roy. de Belgique. Classe des Sciences 1908, p. 597—601; 812—813; Note 3ème: Ibid. 1909, p. 499—500; Note 4ème: Nouv. Ann. de Mathém. 4e série t. IX. p. 312—317.

[2]) Note 2ème p. 599 et 600.

[3]) Note 2ème p. 813.

pas des propriétés caractéristiques du complexe bilinéaire, car ils sont vrais pour tout complexe linéaire de coniques. Plus précisement au lieu du théoréme C) on peut démontrer cette proposition générale

Il est toujours possible d'établir une correspondance birationnelle entre les coniques de deux complexes bilinéaires quelconques. Cette correspondance peut se construire en fixant une correspondance birationnelle entre les plans de l'espace et en regardant comme homologues deux coniques des complexes qui se trouvent sur deux plans homologues de cette correspondance.

A propos du théorème C) il faut encore observer que:

Une correspondance birationnelle entre les plans de l'espace et les quadriques d'un système linéaire ∞^3 *est nécessairement projective, si les lignes intersections des éléments homologues forment un complexe bilinéaire.*

En effet il est évident que *le complexe engendré par les sections des éléments homologues dans une correspondance birationnelle non projective* $[m, n]$ *entre les plans de l'espace et les quadriques d'un système linéaire* ∞^3 *arbitraire*[1]) *est d'ordre* 1 *et de classe* $m > 1$ [2]).

Donc la correspondance du théoréme C plus que *birationnelle* est *projective.*

4. La proposition sur laquelle Mr. Godeaux s'appuie pour la démonstration des théorèmes B), C) consiste, au fond, dans ce que *deux coniques d'un même complexe bilinéaire ne peuvent pas avoir deux points en commun* [3]).

Cette proposition n'a pas de fondement. En effet j'ai démontré que:

Sur une conique quelconque d'un complexe bilinéaire existent 10 *couples de points* $A_1 A'_1, \ldots A_{10} A'_{10}$, *tels que toutes les coniques du complexe qui passent par un point* A_i *passent aussi par* A'_i $(i = 1, \ldots 10)$.

---

[1]) Les nombres caractéristiques m, n de la correspondance sont respectivement: la classe de la surface enveloppée par les plans correspondants aux quadriques d'un réseau arbitraire du système et la classe de la surface développable enveloppée par les plans correspondants aux quadriques d'un faisceau du système.

[2]) On a aussi: *Étant donnée une correspondance birationnelle entre les quadriques d'un réseau et les plans tangents d'une surface homaloïdique de classe* ν; *si aux quadriques d'un faisceau quelconque du réseau sont homologues les plans tangents d'une surface dérelopppable de classe* m, *la congruence des coniques sections des éléments homologues de la correspondance est d'ordre* m *et de classe* ν.

Si $\nu = m = 2$ on a la congruence considérée par Mr. Jan de Vries: *A congruence of order two and class two formed by conics.* (Proceed. of the K. Acad. v. W. t. Amsterdam Nov. 23, 1904).

[3]) Note 2ème p. 813, N°. 4.

Sur la surface du 3ème ordre $q_3 (A_i A'_i)^2$, lieu de ces coniques, celle qui passe par un point arbitraire de la droite $d = A_i A'_i$ existe et elle est bien déterminée, contrairement à l'affirmation de M. GODEAUX. Cette conique est située dans le plan tangent à la surface $q_0^{(i)}$ suivant la droite d, et se décompose en cette droite et en l'autre droite d'intersection de la surface avec le plan.

5. Parmi les nombreux cas particuliers du complexe bilinéaire de coniques, celui considéré par M. HUMBERT a une importance spéciale. Ce complexe est déterminé par un pentagone gauche complet, dans le sens que la conique du complexe située dans un plan arbitraire de l'espace, est celle par rapport à laquelle l'intersection d'une arête du pentagone a pour polaire l'intersection avec la face opposée [1]).

Cette conique se décompose seulement si le plan passe par un des sommets du pentagone.

Mr. GODEAUX affirme que le complexe de M. HUMBERT est identique au complexe engendré par une correspondance projective entre les plans de l'espace et les quadriques ayant un même tétraèdre autopolaire [2]). Cela aussi n'est pas vrai. En effet, dans le complexe de Mr. GODEAUX, les plans des coniques qui se décomposent en deux droites, enveloppent une seule surface de la 5ème classe, tandis que dans celui de M. HUMBERT ils forment 5 gerbes.

6. Dans un complexe bilinéaire Γ les plans des coniques qui passent par un point arbitraire P de l'espace, forment un faisceau dont l'axe p, si P varie, décrit un complexe *rationnel* en correspondance biunivoque et perspective avec le système des points P de l'espace.[3])

Les rayons p, qui passent par un point quelconque O, correspondent aux points P de la courbe directrice de la congruence bilinéaire de coniques du complexe Γ contenues dans les plans de la gerbe (O); ils forment donc un cône de 6ème ordre projectant la courbe directrice du point O.

De là il s'ensuit que le complexe des droites p n'est pas un complexe cubique, comme l'affirme M. GODEAUX [4]); il est au contraire

---

1) *Sur un complexe remarquable de coniques*... (Journal de l'Ecole Polytechnique. Cahier LXIV. 1894).

2) Note 1ère p. 600; Note 4ème p. 317.

3) On dit qu'un complexe de droites est rationnel s'il est possible d'établir une correspondance birationnelle entre ses rayons et les points (ou les plans) de l'espace. Cette correspondance est perspective si tout rayon du complexe passe par le point (ou est situé dans le plan) correspondant.

4) Note 4ème p. 315.

du 6ème dégré. Et il est avec le complexe *Γ* dans une relation telle que toute propriété du premier se traduit dans une propriété de l'autre. J'ai donné ces propriétés dans ma communication au Congrès international des mathématiciens à Rome (Avril 1908)[1]).

7. Je fais encore observer que *les methodes suivies dans l'étude des congruences et des complexes bilinéaires de coniques, peuvent servir aussi en général pour les congruences et les complexes bilinéaires de courbes planes d'ordre quelconque.*

En particulier: *Un complexe bilinéaire de courbes planes Γ, tout à fait arbitraire, est en relation avec un complexe de droites K et avec une représentation birationelle et perspective H du complexe K sur le système des points de l'espace; c'est à dire qu'aux rayons de K contenus dans un plan arbitraire correspondent, dans la représentation H, les points de la courbe de Γ située dans ce plan.*

Enfin: *un complexe rationnel de droites ne peut toujours être mis en correspondance birationnelle et perspective avec le système des points ou des plans de l'espace; car il peut arriver que ni l'une, ni l'autre de ces correspondances soient possibles; ou que la première seulement soit possible; ou que seulement la seconde soit possible, ou qu'elles soient possibles toutes les deux.*

On a donc quatre types divers de complexes rationnels de droites.

Ainsi, par exemple, le complexe quadratique de droites dans le cas le plus général est du premier type; mais s'il contient les droites d'une gerbe (ou d'un plan) sans présenter d'autres particularités, il appartient au second (ou au troisième) type; enfin s'il a des congruences linéaires de droites avec des directrices rectilignes, il appartient au 4eme type[2]).

Le complexe linéaire[3]) et, en général, tout complexe qui contient un faisceau rationnel de congruences linéaires à directrices rectilignes est aussi du 4ème type.

Capri, Octobre 1911.

---

1) Atti del IV Congresso internazionale dei Matematici. Roma 1909, p. 231—233.

2) Cfr. Montesano: *Su le trasformazioni univoche dello spazio che determinano complessi quadratici di rette.* (Rendiconti del R. Instituto lombardo. Serie II. Vol. XXV 1891; § 1).

3) Cfr. Montesano: *Su la curva gobba di 5⁰ ordine e di genere* 1 (Rendiconti della R. Accademia della Scienze di Napoli. Giugno 1888; § 12).

Wiskunde. — De Heer W. KAPTEYN biedt eene mededeeling aan namens den Heer M. J. VAN UVEN: *„Over homogene lineaire differentiaalvergelijkingen van de tweede orde met gegeven betrekking tusschen twee particuliere integralen.”* (2[de] mededeeling).

(Mede aangeboden door den Heer J. C. KLUYVER).

In de vorige mededeeling [1]) hebben we de beide rechthoekige coördinaten x, y van een punt laten voldoen aan dezelfde homogene lineaire differentiaalvergelijking van de tweede orde:

$$\frac{d^2x}{dt^2} + p(t) \cdot \frac{dx}{dt} + q(t) \cdot x = 0, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (A)$$

en aangetoond, dat een gegeven betrekking tusschen x en y ook een functionaal verband tusschen p, q en t vastlegt. In 't bijzonder kwam dit uit, wanneer we de vergelijking (A) in een standaardvorm brachten, hetzij in den vorm

$$\frac{d^2x}{d\tau^2} - \frac{I(\tau)}{2} \cdot \frac{dx}{d\tau} + x = 0, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (B)$$

hetzij in den kanonischen vorm

$$\frac{d^2x}{dt_1^{\,2}} + q_1(t_1) \cdot x = 0. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (C)$$

De gedaante van I als functie van τ, of van q_1 als functie van t_1 werd dan beheerscht door de tusschen x en y bestaande betrekking

$$y = \varphi(x)\,, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (11)$$

of

$$F(x, y) = 0 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (12)$$

of, in homogenen vorm,

$$F(x, y, z) = 0. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (13)$$

Vat men x, y en z op als homogene coördinaten, waarvan de coördinatendriehoek gevormd wordt door de beide assen en de lijn in 't oneindige, dan kunnen we de bij dezen zelfden driehoek behoorende lijncoördinaten u, v en w definieeren door de betrekking

$$Aux + Bvy + Cwz = 0,$$

of, overgaande tot den niet-homogenen vorm door $z = 1$ en $w = 1$ te stellen,

$$Aux + Bvy + C = 0. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (34)$$

Deze vergelijking bepaalt, zooals bekend is, hetzij de lijn (u, v) in puntcoördinaten (x, y), hetzij het punt (x, y) in lijncoördinaten (u, v).

[1]) In formule (32) en in den daarop volgenden regel (p. 395 der Nederlandsche uitgave) gelieve men z te vervangen door $z^{\frac{1}{2}}$.

Is nu een betrekking (11) of (12) gegeven, dan kunnen we van de daardoor voorgestelde kromme de tangentieele vergelijking (in u, v) bepalen. De lijncoördinaten u en v zullen dan aan een zekere differentiaalvergelijking voldoen. Letten we op het autoduale karakter van de homogene lineaire transformatie, waartegen de differentiaalvergelijking (A) (resp. (B) en (C)) bestand is, dan kunnen we verwachten, dat de differentiaalvergelijkingen voor u en v met die voor x en y een nauwe verwantschap zullen vertoonen.

Het is thans ons doel de differentiaalvergelijkingen voor u en v te onderzoeken.

De raaklijn in 't punt (x,y) van de kromme (11) of (12), aan deze getrokken, heeft tot vergelijking

$$Y-y=\frac{dy}{dx}(X-x)$$

of

$$-Xdy+Ydx+(xdy-ydx)=0.$$

Noemen we u en v de lijncoördinaten van deze raaklijn, dan is ze bepaald door

$$AuX+BvY+C=0.$$

Hieruit volgt (zie (14) en (15), 1e meded. p. 391)

$$u=-\frac{C}{A}\frac{dy}{xdy-ydx}=-\frac{C}{2A}\frac{dy}{dS}=-\frac{C}{cA}\frac{dy}{dt_1}=-\frac{C}{cA}y',$$

$$v=+\frac{C}{B}\frac{dx}{xdy-ydx}=+\frac{C}{2B}\frac{dx}{dS}=+\frac{C}{cB}\frac{dx}{dt_1}=+\frac{C}{cB}x',$$

dus

$$u=-\frac{C}{cA}y' \quad , \quad v=+\frac{C}{cB}x'. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (35)$$

Door differentiatie naar t_1 vinden we, met behulp van (C),

$$u'=-\frac{C}{cA}y''=+\frac{C}{cA}q_1y,$$

$$u''=+\frac{C}{cA}q_1'y+\frac{C}{cA}q_1y'=+\frac{q_1'}{q_1}u'-q_1u,$$

zoodat u voldoet aan de differentiaalvergelijking

$$u''-\frac{q_1'}{q_1}u'+q_1u=0. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (36)$$

Het is gemakkelijk in te zien, dat v aan deze zelfde vergelijking voldoet.

Willen we (36) in den kanonischen vorm

$$\frac{d^2u}{dt_2^2} + q_2(t_2) \, . \, u = 0 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (C')$$

brengen, dan hebben we te stellen (zie (5) en (6), 1e meded. p. 389)

$$dt_2 = e^{+\int \frac{q_1'}{q_1} dt_1} dt_1 = q_1 dt_1, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (37)$$

$$q_2 = q_1 e^{2\int -\frac{q_1'}{q_1} dt_1} = \frac{1}{q_1}, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (38)$$

waarbij we hebben afgezien van een niet-wezenlijke constante.

Om den standaardvorm (B)

$$\frac{d^2u}{d\tau_2^2} + \frac{I_2(\tau_2)}{2} \frac{du}{d\tau_2} + u = 0$$

te verkrijgen, moeten we stellen (zie (9) en (10), 1e meded. p. 390),

$$d\tau_2 = \pm \sqrt{q_2} \, . \, dt_2 = \pm \sqrt{q_1} \, . \, dt_1 = \pm d\tau, \quad . \quad . \quad . \quad (39)$$

$$I_2 = \pm q_2^{-\frac{3}{2}} \frac{dq_2}{dt_2} = \mp q_1^{-\frac{3}{2}} \frac{dq_1}{dt_1} = \mp I. \quad . \quad . \quad . \quad (40)$$

Door geschikte keuze van het algebraïsch teeken en van de integratie-constante kunnen we bereiken, dat de standaardvorm (B) voor de lijncoördinaten *dezelfde onafhankelijk-veranderlijke* heeft als de vorm (B) voor de puntcoördinaten, terwijl in dit geval *de functie* $I(\tau)$ *haar teeken omkeert.*

De standaardvorm (B) voor u (en v) luidt derhalve

$$\frac{d^2u}{d\tau^2} - \frac{I(\tau)}{2} \, . \, \frac{du}{d\tau} + u = 0. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (B')$$

Dit laatste resultaat beantwoordt, wat den samenhang der differentiaal-vergelijkingen voor x en u betreft, in bijzonder hooge mate aan de door ons geuite verwachtingen.

Zij de tangentieele vergelijking der kromme (11) of (12)

$$v = \omega(u), \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (41)$$

of

$$L(u,v) = 0, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (42)$$

of, homogeen gemaakt,

$$L(u,v,w) = 0. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (43)$$

Deze vergelijkingen kunnen ook zeer gemakkelijk als vergelijkingen tusschen de puntcoördinaten $\xi = u$, $\eta = v$ $(\zeta = w)$ geïnterpreteerd worden. Men verkrijgt ze nl. door de gegeven kromme (11) of (12) te *polariseeren* en wel t. o. van de kegelsnede

$$Ax^2 + By^2 + C = 0, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (44)$$

die haar middelpunt in O heeft.

De pool ($\xi\eta$) heeft dan toch tot poollijn

$$A\xi x + B\eta y + C = 0,$$

zoodat ξ en η inderdaad door dezelfde vergelijking aan x en y gekoppeld zijn als u en v.

De door ons verkregen uitkomst kan dus ook als volgt worden ingekleed:

Transformeeren we de kromme (11) of (12) door polarisatie t. o. van de kegelsnede (44), dan ontstaat een nieuwe, aan de oorspronkelijke dualistisch toegevoegde kromme, welker functie I het tegengestelde is van de bij de gegeven kromme behoorende functie I.

Hadden we in plaats van de kegelsnede (44) de kegelsnede

$$Px^2 + 2Qxy + Ry^2 + S = 0, \quad . \; . \; . \; . \; . \quad (45)$$

die eveneens haar middelpunt in O heeft, voor de polarisatie aangewend, dan zouden we hetzelfde resultaat bereikt hebben. De door polarisatie t. o. van (45) uit (11) of (12) verkregen kromme $\eta_1 = \omega_1(\xi_1)$ of $L_1(\xi_1,\eta_1) = 0$, ontstaat dan, zooals gemakkelijk kan aangetoond worden, uit de door polarisatie t. o. van (44) verkregen kromme $\eta = \omega(\xi)$ of $L(\xi,\eta) = 0$ door toepassing van de voor de differentiaalvergelijking onverschillige transformatie

$$\xi = \alpha\xi_1 + \beta\eta_1 \quad , \quad \eta = \gamma\xi_1 + \delta\eta_1.$$

Het komt er dus slechts op aan de gegeven kromme te polariseeren t. o. van een kegelsnede, die haar middelpunt in O heeft.

We zullen in 't vervolg die krommen, die uit de gegeven kromme ontstaan door homogene lineaire substitutie, *gelijkwaardig* met de gegeven kromme noemen. Daarentegen zullen we de krommen, die uit de gegeven kromme afgeleid worden door polarisatie t. o. van een kegelsnede met O tot middelpunt, *half-gelijkwaardig* met de gegeven kromme noemen. Onze uitkomst kan dan aldus geformuleerd worden:

Gelijkwaardige krommen hebben dezelfde functie I, half-gelijkwaardige krommen hebben tegengestelde functies I.

Terwijl de gelijkwaardige krommen een *groep* vormen, onderling verbonden als ze zijn door de groep der homogene lineaire substituties, vormen de gelijkwaardige krommen tezamen een z. g. *uitgebreide groep* (Gruppe 2ter Art). De half-gelijkwaardige krommen kunnen uit de gelijkwaardige verkregen worden, door de groep der homogene lineaire substituties uit te breiden met één z. g. *pseudosubstitutie* (Substitution 2ter Art), waarvoor we kunnen kiezen de polarisatie ten opzichte van een bepaalde kegelsnede met O tot middelpunt, b.v. ten opzichte van $xy = 1$.

We kunnen dezen stand van zaken vergelijken met de groep der

congruente vlakke figuren (onderling verbonden door de transformaties van de groep der bewegingen in 't vlak), welke door spiegelingen uitgebreid wordt tot de uitgebreide groep der congruente en symmetrische vlakke figuren. De uitbreiding tot symmetrische figuren vereischt ook slechts één spiegeling.

Uit (37) volgt nog

$$dt_1 \,.\, dt_2 = q_1 dt_1^2 = d\tau^2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (46)$$

De aangroeiing $d\tau$ van de onafhankelijk-veranderlijke van den standaardvorm (B) is dus middelevenredig tusschen de aangroeiingen van de kanonische onafhankelijk-veranderlijken behoorende bij de gegeven kromme en bij de daarmee half-gelijkwaardige kromme.

Wanneer een kromme K met zichzelf half-gelijkwaardig is, wil dat zeggen, dat er een homogene lineaire transformatie Σ bestaat, die de uit K door polarisatie ontstane kromme K' weer in K omzet. In dit geval behoeft, hoewel (ξ, η) (afgezien van Σ) aan dezelfde vergelijking voldoet als (x, y), nog niet dt_2 gelijk te zijn aan dt_1. Daarvoor toch is bovendien noodig, dat het punt P' van K' dat door polarisatie uit het punt P van K ontstaan is, eveneens door de transformatie Σ in het punt P wordt teruggebracht. Is evenwel aan deze laatste voorwaarde wèl voldaan, dan geldt ook $dt_1 = dt_2$, dus $q_1 = 1$ (of gelijk aan een constante). De coördinaten van een punt van een zoodanige kromme K voldoen dan aan de vergelijking

$$x'' + x = 0.$$

De algemeene betrekking tusschen twee particuliere integralen van deze vergelijking luidt

$$Px^2 + 2Qxy + Ry^2 + S = 0.$$

De eenige krommen, die aan de genoemde voorwaarde voldoen, zijn dus de kegelsneden met middelpunt in O, juist de krommen ten opzichte waarvan de polarisatie plaats heeft.

We kunnen de kanonische veranderlijke van de lijncoördinaten ten eerste beschouwen als het perk, beschreven door den voerstraal uit O van een punt van de door polarisatie voortgebrachte kromme. Ze kan echter in de tweede plaats ook als volgt geïnterpreteerd worden.

Noemen we ϱ de loodlijn uit O op de raaklijn van 't punt (x, y) der gegeven kromme K neergelaten, en θ den hoek, welke deze loodlijn met de X-as maakt, dan zijn ϱ en θ blijkbaar de poolcoördinaten van een punt van de voetpuntskromme van K.

Vergelijken we nu den normaalvorm van de vergelijking der raaklijn

$$X \cos\theta + Y \sin\theta - \varrho = 0$$

met

$$AuX + BvY + C = 0,$$

dan vinden we

$$u = -\frac{C}{A} \cdot \frac{\cos\theta}{\varrho}, \quad v = -\frac{C}{B} \cdot \frac{\sin\theta}{\varrho},$$

waaruit volgt

$$2dt_2 = udv - vdu = \frac{C^2}{AB} \cdot \frac{d\theta}{\varrho^2}.$$

Onderwerpen we nu de voetpuntskromme aan een inversie ten opzichte van een cirkel, welks middelpunt O en welks straal R is, dan geldt voor het aan (ϱ, θ) toegevoegde punt (ϱ_1, θ_1)

$$\varrho_1 = \frac{R^2}{\varrho}, \quad \theta_1 = \theta,$$

zoodat

$$\frac{C^2}{AB} \frac{d\theta}{\varrho^2} = \frac{C^2}{ABR^4} \cdot \varrho_1^{\,2} d\theta_1.$$

Kiezen we nu

$$R = \sqrt{\frac{C^2}{AB}},$$

dan komt er

$$2dt_2 = \varrho_1^{\,2} d\theta_1 = 2dS_1.$$

De kanonische veranderlijke t_2 is dus het perk, beschreven door den voerstraal uit O van een punt van de kromme, welke ontstaan is door de voetpuntskromme van de gegeven kromme K te inverteeren ten opzichte van den cirkel, die O tot middelpunt heeft en welks straal $R = \sqrt{\frac{C^2}{AB}}$ is.

We keeren thans terug tot den standaardvorm B.

Vervangen we hierin τ door $\tau_1 = -\tau$, dan komt er:

$$\frac{d^2x}{d\tau_1^{\,2}} - \frac{I(-\tau_1)}{2} \frac{dx}{d\tau_1} + x = 0.$$

Ten aanzien van de functie I hebben we verschillende gevallen te onderscheiden:

1°. I is een *eenwaardige even* functie van τ.

Dan is $I(-\tau_1) = I(\tau_1)$, zoodat de vergelijking (47) behoort bij de half-gelijkwaardige krommen. Daar echter de verandering van τ in $-\tau$ geen invloed heeft op het tusschen x en y bestaande verband, moet de kromme $y = \varphi(x)$ of $F(x, y) = 0$ *half-gelijkwaardig* zijn *met zichzelf*. Er moet m. a. w. een homogene lineaire transformatie Σ zijn, die de door polarisatie verkregen kromme K' weer in K omzet. Een voorbeeld hiervan wordt geleverd door $I = const.$ We willen dit voorbeeld nader beschouwen.

Stellen we

$$I = 2\,(k + k^{-1}),$$

dan zijn de integralen der vergelijking

$$\ddot{x} + (k + k^{-1})\,\dot{x} + x = 0$$

$x = e^{-\frac{\tau}{k}}$ en $y = e^{-k\tau}$, zoodat de tusschen x en y bestaande betrekking luidt:

$$y = x^{k^2}.$$

De kromme K is dus een (hoogere) parabool voor $k^2 > 0$, welker singulier punt in O ligt, en een (hoogere) hyperbool voor $k^2 < 0$, waarvan de (veelvoudige) asymptoten in O samenkomen.

De tweedegraadsparabool verlangt $k^2 = 2 \left(\text{of } \frac{1}{2}\right)$, dus $I = \pm 3\sqrt{2}$.

De tweedegraadshyperbool eischt $k^2 = -1$, dus $I = 0$.

Voor de kubische parabool geldt $k^2 = 3 \left(\text{of } \frac{1}{3}\right)$, dus $I = \pm \frac{8}{3}\sqrt{3}$.

Bij de semikubische parabool heeft men $k^2 = \frac{3}{2} \left(\text{of } \frac{2}{3}\right)$, dus $I = \pm \frac{5}{3}\sqrt{6}$.

De kubische hyperbool levert $k^2 = -2 \left(\text{of} -\frac{1}{2}\right)$, dus $I = \pm i\sqrt{2}$.

2°. I is een *eenwaardige oneven* functie van τ.

Nu is $I(-\tau_1) = -I(\tau_1)$, zoodat de vergelijking (47) identiek wordt met (B).

De gegeven kromme is thans *niet* half-gelijkwaardig met zichzelf.

Stellen we nu

$$\frac{x(\tau) - x(-\tau)}{2} = P_1(\tau) \quad , \quad \frac{x(\tau) + x(-\tau)}{2} = P_2(\tau)$$

dan is P_1 een *oneven*, P_2 een *even* functie van τ.

We vinden dan

$$\ddot{x} + \frac{I(\tau)}{2}\dot{x} + x = \{\ddot{P}_1(\tau) + \ddot{P}_2(\tau)\} + \frac{I(\tau)}{2}\{\dot{P}_1(\tau) + \dot{P}_2(\tau)\} + \{P_1(\tau) + P_2(\tau)\} = 0 \quad (48)$$

en

$$\frac{d^2x}{d(-\tau)^2} + \frac{I(-\tau)}{2}\,\frac{dx}{d(-\tau)} + x =$$

$$\left\{\frac{d^2P_1(-\tau)}{d(-\tau)^2} + \frac{d^2P_2(-\tau)}{d(-\tau)^2}\right\} + \frac{I(-\tau)}{2}\left\{\frac{dP_1(-\tau)}{d(-\tau)} + \frac{dP_2(-\tau)}{d(-\tau)}\right\} +$$

$$+ \{P_1(-\tau) + P_2(-\tau)\};$$

aangezien $\dot{P}_1$ en $\ddot{P}_2$ even, P_1 en $\dot{P}_2$ oneven functies zijn, hebben we

$$\frac{d^2P_1(-\tau)}{d(-\tau)^2}=\frac{d^2P_1(-\tau)}{d\tau^2}=-\ddot{P}_1(\tau)\quad,\quad\frac{d^2P_2(-\tau)}{d(-\tau)^2}=+\ddot{P}_2(\tau),$$

$$\frac{dP_1(-\tau)}{d(-\tau)}=+\dot{P}_1(\tau)\quad,\quad\frac{dP_2(-\tau)}{d(-\tau)}=-\dot{P}_2(\tau),$$

derhalve:

$$\{-\ddot{P}_1(\tau)+\ddot{P}_2(\tau)\}-\frac{I(\tau)}{2}\{\dot{P}_1(\tau)-\dot{P}_2(\tau)\}+\{-P_1(\tau)+P_2(\tau)\}=0, \quad (49)$$

zoodat we tot de volgende vergelijkingen komen:

$$\ddot{P}_1+\frac{I}{2}\dot{P}_1+P_1=0,\quad,\quad\ddot{P}_2+\frac{I}{2}\dot{P}_2+P_2=0.$$

Hieruit volgen drie mogelijkheden:

α) alle integralen zijn even functies van τ,

β) alle integralen zijn oneven functies van τ,

γ) een der integralen is een even functie van τ, een tweede integraal is een oneven functie van τ.

Als voorbeeld van geval (α) kiezen we

$$y=e^x.$$

Hier is $\varphi=e^x$, $\varphi_x=e^x$, $\varphi_{xx}=e^x$, $x\varphi_x-\varphi=(x-1)\,e^x$; $\psi=\dfrac{1}{x-1}$;

$\tau=\int\sqrt{\psi}\,dx=2\sqrt{x-1},\ x=1+\dfrac{\tau^2}{4}$;

$$I=\frac{\psi_x-2x\psi^2}{\psi^{3/2}}=-\frac{2x+1}{\sqrt{x-1}}=-\frac{\tau^2+6}{\tau}=\text{oneven functie van }\tau.$$

De integralen $x=1+\dfrac{\tau^2}{4}$ en $y=e^{1+\frac{\tau^2}{4}}$ zijn beide even functies van τ.

Door polarisatie t. o. van de kegelsnede

$$x^2-y^2=c$$

gaat de kromme $y=e^x$ over in de kromme:

$$\eta=\xi e^{-\frac{\xi+1}{\xi}},$$

welke, zooals te verwachten was, niet gelijkwaardig is met $y=e^x$.

Hier geldt:

$$\varphi=\xi e^{-\frac{\xi+1}{\xi}},\ \varphi_\xi=\frac{\xi+1}{\xi}e^{-\frac{\xi+1}{\xi}},\ \varphi_{\xi\xi}=\frac{1}{\xi^3}e^{-\frac{\xi+1}{\xi}},\ \xi\varphi_\xi-\varphi=e^{-\frac{\xi+1}{\xi}},$$

$\psi=\dfrac{1}{\xi^3}$; $\tau=-\dfrac{2}{\sqrt{\xi}}$, $\xi=\dfrac{4}{\tau^2}$;

$$I = \frac{\psi'_\xi - 2\xi\psi'^2}{\psi'^{3/2}} = -\frac{3\xi + 2}{\sqrt{\xi}} = +\frac{\tau^2 + 6}{\tau}.$$

Ook hier zijn de integralen $\xi = \frac{4}{\tau^2}$ en $\eta = \frac{4}{\tau^2} e^{-\left(2+\frac{\tau^2}{4}\right)}$ beide even functies van τ.

Als voorbeeld van geval (γ) geven we

$$x^6 + y^6 = 1.$$

De berekening leert:

$$x = \sqrt[3]{\sin\frac{3\tau}{\sqrt{5}}}\ ,\quad y = \sqrt[3]{\cos\frac{3\tau}{\sqrt{5}}}\ ,\quad I = \frac{8}{5}\cot g\,\frac{3\tau}{\sqrt{5}}.$$

I is oneven, x is oneven, y is even.

Natuurkunde. De Heer VAN DER WAALS doet een mededeeling getiteld: *„Bijdrage tot de theorie der binaire mengsels XVI."*

In het Verslag van Oct. 1911, p. 424, zegt KUENEN zich niet te kunnen vereenigen met de zienswijze, dat in het punt, waarin een plooi zich afsplitst van de dwarsplooi, de waarde van $\left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_p$ gelijk 0 zou zijn.

De gelijkheid $\left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_{bin} = \left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_p$ erkent hij als waar, maar hij maakt bezwaar tegen de aanname dat het splitsingspunt in een buigpunt van een isopiëst zou plaats hebben. Nu is eigenlijk in het splitsingspunt juist de gelijkheid, die hij behouden wil, vervallen. In zulk een splitsingspunt is $\left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_{bin}$ oneindig groot, omdat daar de binodale lijn bestaat uit twee lijnelementen, die een scherpen of stompen hoek insluiten. Maar dat, als van zelf sprekend verder latende rusten, schijnt het nog wel van beteekenis na te gaan of zijn oppositie tegen $\frac{d^2v}{dx^2}_p = 0$ grond heeft. Deze gelijkheid toch heeft mij gediend om de plaats, waarin zulk een splitsing mogelijk is, te kunnen aangeven, — en het is zelfs een der redenen geweest om mij te doen nagaan, waar buigpunten in de lijnen van gelijken druk kunnen voorkomen, en heb ik mij bezig gehouden met de meetkundige plaats dezer buigpunten [1]).

[1]) Als men de vier takken der binodale lijn in het splitsingspunt behoorlijk tot twee takken herleidt kan $\left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_{bin}$ $\left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_p$ ook in het splitsingspunt worden volgehouden en leidt het van zelve dan tot het inzicht, dat de waarde daar ter plaatse gelijk 0 is.

Kuenen meent zijn bezwaar tegen de stelling, dat in het bedoelde splitsingspunt $\frac{d^2v}{dx^2_p} = 0$ is, te rechtvaardigen door de opmerking dat deze splitsing wordt aangenomen plaats te grijpen *binnen* de binodale lijn. En deze opmerking is zeker niet afdoende. Binnen de binodale lijn is het oppervlak voor een gedeelte slechts labiel — er is ook een stabiel gedeelte, waarin het oppervlak, van onderen gezien, convex-convex is. En nu is voor de omstandigheid dat de splitsing een zoodanige zij, dat in het splitsingspunt $\frac{d^2v}{dx^2_p} = 0$ is, slechts noodig dat het ligge, om het kort uit te drukken, op het convex-convex gedeelte van het oppervlak — of scherper gezegd, dat even na de splitsing, er tusschen in een convex-convex gedeelte besta. Reeds de overweging, dat voor de mogelijkheid van het bestaan van de aangenomen splitsing beslist moet worden door eigenschappen van het oppervlak daar ter plaatse, terwijl de stand der binodale mede beheerscht wordt door eigenschappen van het oppervlak in soms vèr verwijderd liggende gedeelten, doet inzien, dat de omstandigheid of het punt ligt binnen of buiten de binodale lijn niet beslissend zijn kan.

Het eerste, en ik meen wel te mogen zeggen, het bekende geval van een dergelijke splitsing van een plooi, komt voor bij mengsels met minimumwaarde van T_k (voor homogeen gedachte phasen). In dat geval splitst zich ook de binodale lijn dezer dwarsplooi, en zijn beide gedeelten dezer binodale lijnen, te realiseeren. Maar het zou volstrekt geen ongerijmdheid zijn te onderstellen, dat door eigenschappen van het oppervlak in vèr links gelegen gedeelten dat splitsingspunt bedekt was, en niet te realiseeren zou zijn. Dan zouden de binodale lijnen bij de splitsingstemperatuur geheel andere zijn en de reeds bestaande voor een groot gedeelte evenzeer bedekt gebleven zijn.

Dat bij deze bekende splitsing in het splitsingspunt $\frac{d^2v}{dx^2_p} = 0$ is, wordt, naar ik meen, ook door Kuenen toegestemd — en de erkenning dat na de splitsing de plooipunten zoodanig gelegen zijn dat voor het eene $\left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_{bin}$ positief is en voor het tweede negatief voert tot het besluit dat in het splitsingspunt $\frac{d^2v}{dx^2_p}$ noodwendig gelijk 0 moet zijn. Zulk een splitsing van een dwarsplooi in een rechter en linkergedeelte bestaat en kan bij tal van mengsels experimenteel worden aangetoond. Nu was ik ter verklaring van andere verschijnselen voor de vraag gesteld of ook de splitsing van een plooi kon plaats hebben zoodanig dat er na de splitsing sprake kan zijn van een boven- en een beneden-

gedeelte — of liever in een gedeelte met grooter en in een met kleiner volumes. Dat het experimenteel onderzoek in dat opzicht nog zeer onvolledig is, wordt gereedelijk toegegeven.

Nu kan men voor de plaats van het splitsingspunt drieërlei onderstellingen maken: 1°. buiten de binodale der dwarsplooi; 2°. binnen de binodale; 3°. juist op de binodale. De dwarsplooi neemt bij de temperatuur der splitsing nog de geheele breedte in.

In het eerste geval kan de splitsing experimenteel worden waargenomen. Vraagt men dan naar de eigenschappen van de binodale lijn voor het evenwicht vloeistof-vloeistof en vloeistof-damp, dan heeft men 1°. in het splitsingspunt twee elkander snijdende krommen 2° den reeds bestaanden vloeistoftak van de dwarsplooi, natuurlijk eenigszins gewijzigd en loopende door het labiele deel van wat ik maar lengteplooi zal noemen.

Bij iets hoogere temperatuur, dus boven die der splitsing, is in het splitsingspunt het convex-convexe gedeelte van het ψ-vlak te voorschijn gekomen — een afzonderlijke kromme heeft zich afgesplitst, hetzij geheel gesloten of open naar de zijde der limietvolumes, waaromtrent ik naar vroegere opmerkingen verwijs. En de dwarsplooi heeft bovendien een zijplooi verkregen met een plooipunt aan den kant der kleine volumes. Om deze zijplooi te sluiten is nog een verborgen plooipunt noodig — ook hieromtrent meen ik naar vroegere mededeelingen te mogen verwijzen.

Bij nog hoogere temperatuur heeft zich de zijplooi steeds meer naar de dwarsplooi teruggetrokken; het plooipunt bereikt de binodale der dwarsplooi, als wanneer de vloeistoftak dezer binodale niet meer door een labiel gedeelte loopt.

Maar, en daaromtrent verwijs ik ook naar vroegere onderzoekingen, ook dan bestaat nog het verborgen plooipunt. En eerst bij nog hoogere temperatuur vereenigt zich dat verborgen plooipunt met het plooipunt van de vroeger bestaande zijplooi Van af de temperatuur, waarbij dat plooipunt op de binodale lijn lag, bestond er binnen de binodale een paar *heterogene* plooipunten. Maar eigenlijk als men zich niet tot het gedeelte van het oppervlak, dat binnen de dwarsplooi ligt, beperkt, bestaat er zulk een paar heterogene plooipunten, reeds bij de temperatuur der splitsing. En zelfs, als de lengteplooi aan de zijde der kleine volumes gesloten is, bestaat zulk een paar plooipunten reeds vóór de splitsing. Alleen heeft er dan bij de splitsing plotseling substitutie plaats van een der tot het paar behoorende punten, door een geheel ander punt, iets waarop ik in een volgende mededeeling terug kom.

Dit eerste geval voor de misschien mogelijke plaats van het

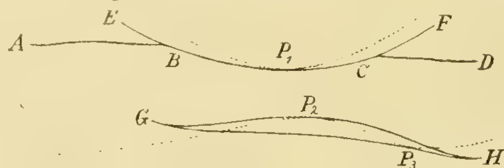
splitsingspunt is niet bekend, en is zeker wel niet verwezenlijkt bij het mengsel door VAN DER LEE onderzocht. En het was nu mijn doel in Bijdrage XV het 2de geval te verklaren.

Niet dat er groot verschil is met het hier boven beschrevene — alleen is er verschil, wat de plaats van het splitsingspunt betreft.

Dat splitsingspunt zou toevallig kunnen liggen juist op de binodale lijn van de dwarsplooi, wat ik hierboven als 3de geval heb genoemd. Wel *toevallig* zou dat moeten genoemd worden. Zooals ik hierboven reeds heb opgemerkt, zou de eigenschap van het oppervlak, die tot splitsing voert, en de eigenschap aan den dampkant der dwarsplooi, die de plaats van de binodale der dwarsplooi in hooge mate beheerscht, wel aan zeer bijzondere eischen moeten voldoen. Ik acht de kans op dat geval wel gelijk nul.

Daarenboven is het verschil tusschen dit bijzondere geval en het 2de zoo gering, dat als dat laatste besproken is, ook de bijzonderheden van het bijzondere geval gemakkelijk ingezien worden.

In nevensgaande figuur heb ik voorgesteld den stand van de spinodale en binodale lijnen bij een temperatuur iets boven de splitsingstemperatuur. Door AB en CD zijn aangegeven twee stukken van de binodale lijn der dwarsplooi, voor zoover deze gerealiseerd kan worden. Door EBP_1CF de binodale van dat gedeelte der lengte-



plooi, dat zich afgesplitst heeft en zich bij stijgende temperatuur naar kleinere volumes beweegt. P_1 is het zich naar kleinere volumes bewegende plooipunt. Door P_2 is voorgesteld het zich naar grootere volumes bewegende plooipunt. Bij de splitsingstemperatuur vallen P_1 en P_2 samen. Maar nu weten wij uit vroegere beschouwingen, en ik verwijs o. a. naar Verslag K. A. v. W. XIV, pag. 176, dat er ook nog een gesloten binodale bestaan moet, waarvan P_2 een plooipunt is, en dat om deze binodale te sluiten nog een derde plooipunt P_3 aanwezig moet zijn. De punten P_2 en P_3 vormen samen een paar heterogene plooipunten. Bij de splitsingstemperatuur is dat verborgen plooipunt reeds aanwezig, en eerst bij een temperatuur die daarboven ligt (maar hoeveel hooger, is, evenals ter aangewezen plaatse, niet aan te geven), vallen P_2 en P_3 samen.

Bij een temperatuur boven die, waarvoor de hier gegeven figuur geldt, heeft de naar kleiner volumes bewegende lengteplooi het plooipunt P_1 op de binodale der dwarsplooi welke dan over de geheele

breedte verwezenlijkt kan worden, en bij nog hoogere temperatuur heeft zij geen punten meer gemeen met deze binodale.

Vergelijkt men met de uitkomst dezer bespreking de figuur 47 van Bijdrage XV Verslag XVII pag. 1027, dan ziet men, dat de temperatuur van het punt C der figuur 47 de splitsingstemperatuur is, en die van het punt D de temperatuur waarbij het paar heterogene plooipunten P_2 en P_3 samenvalt. Reeds in bijdrage XV heb ik omtrent fig. 47 opgemerkt dat de rechtertak, tusschen E en F bestaande, weggelaten kan worden. Dan moet het punt E echter gedacht worden bij $p = \infty$ te liggen, en het punt F bij $T = 0$. In de meening dat die tak weggedacht moet worden ben ik sedert niet versterkt.

Nu is er echter een vergissing geslopen in fig 47, wat betreft de bovendien geteekende gesloten kromme, die de samenstelling der beide vloeistofphasen van het driephasenevenwicht aangeeft; deze zal zeker met haar hoogste punt in C hebben. Op deze omstandigheid heeft onmiddellijk na het verschijnen van bijdrage XV KOHNSTAMM mij opmerkzaam gemaakt. En die zelfde vergissing vindt men, in woorden, op p. 1023, waar gezegd wordt, dat het punt C op de binodale lijn van het evenwicht vloeistof-damp ligt, en dat in het punt C $\frac{dp}{dx}$ en $\frac{d^2p}{dx^2}$ gelijk 0 zijn. Die beide zinnen behooren dus geschrapt te worden, en wanneer KUENEN met zijn opmerking niets anders zou bedoelen dan dit, zou ik het geheel met hem eens zijn. Maar ik lees in die opmerking meer, en dat is juist de reden waarom ik deze opmerkingen meen te moeten maken. Het komt mij nl. voor, dat KUENEN l.c. p. 424 bedoelt, dat het splitsingspunt der spinodale lijn (hetwelk uit den aard der zaak tevens steeds ook een splitsingspunt der binodale lijn is steeds zoû moeten liggen *buiten* de binodale der dwarsplooi. Dit zal waarschijnlijk wel kunnen voorkomen; dan moet het punt waar de plooipuntslijn $ECDFK$ de lijn der driephasenevenwichten snijdt, liggen tusschen C en D der fig. 47 van bijdrage XV. Slechts als uitzonderingsgeval zou het tot in het punt D opgeklommen kunnen zijn. Men vergelijke ook Verslag XIV pag. 176, waar ik nog eenigszins in twijfel verkeerde, maar toch ook ten slotte tot de conclusie ben gekomen de snijding van de plooipuntslijn met de binodale vóór D te plaatsen.

Maar minstens even vaak, zoo niet vaker, zal zich het geval voordoen, dat het splitsingspunt ligt *binnen* de binodale der dwarsplooi; in dat geval ligt het eindpunt van den driephasendruk op den tak CE der plooipuntslijn. Men kan het voorgaande ook aldus uitdrukken. De stelling van KORTEWEG dat het samenvallen van twee heterogene plooipunten steeds binnen de binodale moet plaats hebben, wordt,

naar het mij voorkomt, door KUENEN aldus vertolkt: „Het samenvallen van twee homogene plooipunten mag niet binnen de binodale plaats hebben." Dit zou beteekenen in figuur 47: „Daar het punt, waar de plooipuntslijn de binodale binnentreedt, niet rechts van D kan liggen, kan het ook niet links van C liggen." Dit zou dan toch wel bewijs geeischt hebben, want die twee stellingen zijn toch niet identiek.

Of moest ik mijn verdediging tegen de bedenking in één zinsnede samenvatten dan zou deze luiden: Als een stelling waar is, dan is toch niet altijd het omgekeerde dezer stelling waar. De stelling van KORTEWEG is waar, en kan als van zelf sprekend beschouwd worden, als men n.l. door binodale-lijn een lijn verstaat, die verwezenlijkt kan worden. Maar daaruit volgt niet dat elk dubbel plooipunt binnen deze binodale-lijn een *heterogeen* dubbel plooipunt is.

Daarenboven heb ik nergens beweerd dat bij de temperatuur der splitsing de binodale-lijn geheel te verwerkelijken zou zijn. Dit is eerst bij hoogere temperatuur het geval. Bij T beneden de splitsingstemperatuur is er samenhang tusschen het labiele gedeelte der dwarsplooi en der lengteplooi. De vloeistofbinodale der dwarsplooi heeft dus een metastabiel en een labiel gedeelte. Bij de splitsingstemperatuur is dit evenzeer het geval. Eerst bij nog hoogere temperatuur, n.l. als het plooipunt van de lengteplooi op de binodale der dwarsplooi ligt is deze binodale geheel te verwezenlijken. Maar door KUENEN's bedenking vraag ik mij af of ik mijn meening duidelijk genoeg gezegd heb.

Een eenvoudig bewijs voor de stelling, dat bij het splitsingspunt $\left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_{pT} = 0$ is, kan gegeven worden als men de spinodale-lijn voorstelt met behulp van de ζ functie door

$$\left(\frac{d^2\zeta}{dx^2}\right)_{pT} = 0.$$

Het differentiaalquotient luidt dan:

$$\left(\frac{d^3\zeta}{dx^3}\right)_{pT} + \left(\frac{d^3\zeta}{dx^2dp}\right)_{pT} \frac{dp}{dx} = 0$$

Bij splitsing is, en $\left(\frac{d^3\zeta}{dx^3}\right)_{pT} = 0$ en $\left(\frac{d^3\zeta}{dx^2dp}\right)_{pT} = 0$ en $\frac{dp}{dx}$ is dan uit deze vergelijking niet te bepalen, maar moet dan uit een 2de machtsvergelijking gevonden worden. Nu is $\left(\frac{d\zeta}{dp}\right)_{xT} = v$ en dus gelden bij bij een splitsingspunt de twee betrekkingen $\left(\frac{d^3\zeta}{dx^3}\right)_{pT} = 0$ n.l. de voorwaarde van een plooipunt en $\left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_{pT} = 0$. Bij een gewoon plooipunt is $\left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_{pT}$ niet gelijk 0, maar dan is ook $\frac{dp}{dx} = 0$.

Mijn slotsom is deze. Bij de temperaturen der splitsing kan het splitsingspunt liggen binnen de gezamenlijke te realiseeren binodale lijnen van lengteplooi en dwarsplooi. Dat dit niet mogelijk zou zijn is nog nimmer bewezen, en is m. i. niet te bewijzen.

Boven de temperatuur der splitsing is het links en het rechts gelegen convex-convexe gedeelte van het oppervlak, dat binnen de binodale lijn ligt, ineengevloeid.

Sterrenkunde. — De Heer E. F. van de Sande Bakhuyzen biedt eene mededeeling aan van Dr. A. Pannekoek: „*Eene photographische methode tot onderzoek van den bouw van den melkweg.*"

(Mede aangeboden door den Heer H. G. van de Sande Bakhuyzen).

In mijne mededeeling „Onderzoekingen over den bouw van den melkweg", gepubliceerd in het Zittingsverslag van 25 Juni 1910, werd er op gewezen, dat de voornaamste moeilijkheid bij deze soort van onderzoekingen in het gemis aan volledigheid en homogeniteit bij het beschikbare materiaal van stertellingen bestaat. De peilingen van Herschel en Epstein en de tellingen op photographische en andere hemelkaarten omvatten verschillende niet-samenvallende kleine gedeelten van de onderzochte melkwegstreek. Daardoor treden de wisselingen in sterdichtheid, die ook over kleinere gebieden zeer aanmerkelijk zijn kunnen (men zie b.v. de melkweg-photographieën van Max Wolf en Barnard), met hun volle bedrag als fouten der functie $N(m)$ (aantal sterren per vierkanten graad als functie der grenshelderheid m) op, en men mag hoogstens hopen, dat in een gemiddelde van een groot aantal tellingen deze onregelmatigheden onschadelijk worden. Toch blijft daardoor altijd onzekerheid en twijfel bestaan, die de vraag wettigen, of deze bezwaren niet langs anderen weg te vermijden zijn.

Zulk een weg ligt in 't gebruik van photographische opnamen. Daarbij kan dadelijk eene eerste hoofdvoorwaarde vervuld worden: voor alle grootten m wordt volkomen hetzelfde hemeldeel gebruikt en afgeteld. *Daarbij worden de lokale verschillen van sterdichtheid geheel onschadelijk*: daar de onregelmatigheden die de functie $N(m)$ zelf vertoont waarschijnlijk veel geringer zijn, laat zich dan deze functie veel nauwkeuriger afleiden. Kunnen alle aantallen N voor verschillende m op *eene zelfde opname* bepaald worden, zoo verdwijnt tegelijk de invloed van de doorzichtigheid der lucht, van de verschillende gevoeligheid der platen, van de ontwikkeling enz.

Eene tweede voorwaarde, die voor de praktische uitvoerbaarheid van het hoogste gewicht is, bestaat daarin, dat voor de bepaling van N *alleen tellingen* vereischt worden, zonder schatting of meting van de helderheid der afzonderlijke sterren.

Men kan b.v. op eenzelfde plaat 2 opnamen met denzelfden expositietijd maken, een zonder en een met een gaas, waarvan de absorptie in grootteklassen a bekend is. Deze is door laboratoriumproeven, het nauwkeurigst door meting der vlakteabsorptie, te bepalen, die in grootteklassen de helft van de sterabsorptie is, en ze is van de golflengte onafhankelijk. Door de sterren te tellen, die alleen het onverzwakte beeld, en de sterren, die beide beelden toonen, krijgt men 2 aantallen $N(m)$ en $N(m-a)$, waarbij het verschil der grenshelderheden a, waarop het voor den gradient $\frac{d \log N}{dm}$ vooral aankomt, met groote zekerheid bekend is. De absolute waarde van m is daarbij uit de uitmeting van enkele individueele sterren te vinden. Men zou ook nog als derde waarde het aantal kunnen tellen, waarbij bovendien het eerste diffractiebeeld zichtbaar is; maar alleen, wanneer het gaas zoo grof is, dat het eerste spectrum tot een nagenoeg puntvormig beeld samengedrongen wordt, werkt zijne geheele lichthoeveelheid als maat voor de zichtbaarheid. Anders is de zichtbaarheidsgrens hier van de kleur der sterren afhankelijk en haar verschil met het hoofdbeeld theoretisch niet bekend.

Praktischer zal daarom eene andere methode van uitvoering zijn. Men neemt op dezelfde plaat een aantal opnamen met *in geometrische reeks stijgende expositietijden.* Van elke ster ontstaan dan een aantal beelden naast elkaar, die telkens een vast aantal grootteklassen in helderheid verschillen. Men heeft nu eenvoudig het aantal sterren te tellen met 1 zichtbaar beeld, met 2 beelden, met 3, met 4, met 5 beelden. Deze geven dan de aantallen N voor grenshelderheden m, die telkens met eenzelfde bedrag opklimmen. Om de onzekerheid op te heffen, die uit het verwisselen der zwakste sterbeeldjes met vlekjes der plaat ontstaat, is het raadzaam, de langste opname dubbel te nemen. De zwakste sterren zijn dan alle dubbel, en daardoor zonder twijfel te erkennen, terwijl over de zichtbaarheid van het zwakste beeld bij helderder sterren geen twijfel kan bestaan, daar de plaats, waar men het zoeken moet, juist bekend is.

Bij deze methode is echter het helderheidsverschil tusschen de afzonderlijke opnamen niet van tevoren bekend, en het moet daarom door bijzondere metingen vastgesteld worden. Men weet wel zoo ongeveer, hoeveel grootteklassen men bij eene bepaalde vergrooting

van den expositietijd wint,[1]) maar deze grootheid is van plaat tot plaat verschillend en moet dus ook voor elke plaat afzonderlijk bepaald worden. Daartoe moet op de plaat eene schaal van photographische stergrootten vastgelegd worden. De bepaling van deze stergrootten kan niet door aansluiting aan eene visueele helderheidsschaal uitgevoerd worden, daar de spectra der zwakke sterren onbekend zijn; zij moet zelfstandig door photographische methoden plaats vinden.

Tot nu toe bestaat nog geen schaal van photographische stergrootten (gedefiniëerd door $m = 2{,}5 \log L$), die onafhankelijk van visueele helderheden is. Meestal worden zij zoo bepaald, dat zij zich voor sterren van eene bepaalde spectraalklasse (HARVARD A.) aan de visueele photometrische schaal aansluiten. Ook in PICKERING's "Report on stellar magnitudes in KAPTEYNS selected areas" [2]) wordt slechts in 't algemeen van de noodzakelijkheid gesproken, de schaal voor zwakke sterren door middel van prismatische nevenbeelden, verschillende expositietijden of draadgaas vast te leggen. Het is echter duidelijk dat de beide eerste middelen eene zelfstandige onafhankelijke schaalwaarde niet kunnen geven. Daartoe is alleen een draadgaas in staat, waarvan de absorptie door laboratoriumproeven bepaald is. Eene tweede onafhankelijke methode is onlangs door HERTZSPRUNG voorgesteld, door gebruikmaking van het eerste buigingsbeeld bij een wijd tralie voor het objectief, waarvan de lichte en donkere ruimten even breed zijn.

Voor de bepaling der grootten moet dus van dezelfde hemelstreek, waarvan eene „telplaat" gemaakt is, eene „schaalplaat" genomen worden, met twee opnamen van denzelfden duur, een met vrij objectief, en een met gaas, of bij HERTZSPRUNGS methode de tweede met het objectieftralie. Men heeft dan op de plaat van elke ster twee beelden, die een *bekend aantal stergrootten* in helderheid verschillen, en daaruit laat zich eene schaal van photographische stergrootten op de plaat afleiden, die van alle visueele grootten geheel onafhankelijk is.

Nu lijdt deze methode echter aan het euvel, dat de beide opnamen na elkaar plaats vinden, zoodat door wisselingen in de doorzichtigheid van den dampkring het werkelijke helderheidsverschil niet met het theoretische overeenstemt. Daardoor wordt de grondslag der methode

---

[1]) Volgens SCHWARZSCHILD (Beiträge zur photographischen Photometrie der Gestirne) is $\log I + p \log t =$ const.; voor p werden waarden gevonden, die meest tusschen 0,7 en 0,9 liggen. Neemt men als gemiddelde 0,8 aan, zoo is bij tienvoudigen expositietijd $\log I = 0{,}8$, dus de winst juist 2 grootteklassen.

[2]) J. C. KAPTEYN, First and second Report on the progress of the plan of selected areas 1911. pag. 31.

twijfelachtig. Om aan deze zwarigheid te ontkomen, zou men tegelijk met een tweede instrument kontrole-opnamen moeten maken. Een ander middel ligt in het gebruik van de methode van SCHWARZSCHILD, waarbij een fijn draadgaas in den stralenkegel een eindje voor het brandpunt gezet wordt. Dit geeft soortgelijke diffractiebeelden als een gaas voor het objectief met dezelfde verzwakking. Wordt dan bij de eene opname het gaas voor de eene helft van de plaat gezet, terwijl de andere onbedekt blijft, bij de tweede omgekeerd het gaas voor de andere helft van de plaat gebracht, zoo hebben, afgezien van eene onbruikbare middenstrook, waar de bundels lichtstralen gedeeltelijk door het gaas gingen, alle sterren op de plaat een onverzwakt en een verzwakt beeld. Is a de absorptiecoëfficient, d het verschil in helderheid door wisseling van de atmospherische doorzichtigheid, dan is het verschil der beelden op de eene helft van de plaat $a + d$, op de andere helft $a - d$, en in het gemiddelde verdwijnt de invloed van d.

Is er eenmaal voor eene bepaalde hemelstreek (b.v. om de Noordpool) door deze methoden eene nauwkeurige onafhankelijke en zekere schaal van photographische grootten vastgelegd, dan kan men voor elke andere streek de grootten eenvoudig bepalen door haar met de poolstreek op eenzelfde plaat op te nemen. Zoolang dit ideaal nog niet bereikt is, moet voor elke streek de schaal onafhankelijk vastgesteld worden, waartoe de methode van SCHWARZSCHILD met een halfgaas in den stralenkegel het doelmatigst schijnt.

Voor de praktische bepaling der stergrootten op de plaat kan men van een aantal sterren, die eene reeks van dalende helderheid vormen, de middellijn van beide beelden, het onverzwakte en het verzwakte, meten, waarbij voor de zwakste beeldjes eene schaal van zwartheid eene voortzetting der schaal van middellijnen vormt. Hieruit is dan gemakkelijk de stergrootte als functie van de middellijn te vinden. Men kan echter hetzelfde doel vermoedelijk even nauwkeurig door schatting bereiken, zonder metingen noodig te hebben. Daartoe maakt men zich eene schaal van sterbeeldjes, die door geschikt gekozen expositietijden telkens met $^1/_5$ of $^1/_4$ grootteklasse opklimmen. Neemt men b.v. een stergroep op met expositietijden van 9, 12, 16, 21, 28, 38, 51, 67, 90, 120, 160, 213, 285, 379, 506, 675, 900 secunden, dan heeft men eene schaal, die 4 grootteklassen, met intervallen van 0,25 omvat, waartusschen men elk sterbeeld op eene plaat kan schatten. Het doet er niet toe of het verschil tusschen de uitersten min of meer van 4 grootteklassen afwijkt; deze schaal dient alleen als hulpmiddel, en vervangt als 't ware de schaal van millimeters waarin de meting der middellijnen elke ster invoegt. Met een paar

van zulke over elkaar grijpende schalen, die dus te zamen eene nog wijdere verscheidenheid van sterbeelden omvatten, zijn van elke ster de beide beelden op de schaalplaat door schatting vast te leggen; het bekende verschil tusschen de beide beelden veroorlooft de getallen van deze hulpschaal (evenals de millimeterschaal der middellijnen) in werkelijke stergrootten om te zetten, en daardoor zijn de photographische helderheden van een aantal sterren, van de helderste tot de zwakste, bekend. De absolute waarde, het nulpunt, is uit eenige heldere sterren van de 6de tot 8ste grootte te vinden, en behoeft slechts ruw bekend te zijn.

Zijn op die wijze op de schaalplaat, die wat langer geëxponeerd dient te worden, dan de langste expositieduur op de telplaat bedraagt, van een aantal sterren de grootten bepaald, dan behoeft slechts nagezien te worden, welke van deze sterren op de telplaat 1, 2, 3, 4, 5 beelden bezitten; daardoor wordt de grenshelderheid voor elke dezer soorten onmiddellijk gegeven.

Bij deze methode heeft men dus, buiten de hulpschaal, niets noodig dan 2 platen voor elk melkweggebied, eene telplaat en eene schaalplaat. Daarmee zijn, zonder dat eigenlijke metingen noodig zijn, dus zonder andere instrumenten als eene enkele loupe, alleen door tellen en schatten, alle gegevens te verkrijgen, die anders met veel arbeid en toch veel onvollediger uit de verschillende bronnen van catalogi, sterkaarten en peilingen bijeengezocht moeten worden. Daar Professor SCHWARZSCHILD, Directeur van het Astrophysikalisch Observatorium te Potsdam, mij het vriendelijk aanbod deed, eenige platen voor dit doel met het daarvoor bijzonder geschikte Zeiss-triplet van 1500 mm. brandpuntsafstand en 150 mm. opening te laten maken, en de Heer HERTZSPRUNG, Observator aan die Sterrewacht, zoo welwillend was, deze platen voor mij op te nemen, neem ik deze als maatstaf van wat hier te bereiken is.

Op eene opname van het poolgebied met dit instrument op eene uiterst gevoelige Lumière Sigma-plaat vertoonde een expositietijd van 10 minuten sterren tot de grootte 13,0 naar PICKERING's schaal. Gebruikt men dus op de telplaten exposities van 1900, 600, 190, 60, 19, 6 secunden, zoo zijn de grenshelderheden der verschillende stersoorten 14,0 13,0 12,0 11,0 10,0 9,0. Ze dringen dus even ver in het gebied der zwakste sterren in als HERSCHEL's peilingen. Het bruikbare veld, waarbinnen de sterren hun volkomen rond en scherp uiterlijk behouden, heeft eene middellijn van 6°; op één plaat is dus een stuk van den hemel van meer dan 25 vierkante graden te gebruiken.

Hier ligt dus een veld van onderzoek, waarop met weinig moeite

en geringe hulpmiddelen belangrijke gegevens voor de structuur van het melkwegstelsel te bereiken zijn. Daar de noodige opnamen slechts weinig tijd kosten, de bewerking vrij veel tijd, maar bijna geen instrumenteele hulpmiddelen eischt, is dit een geschikt veld voor de samenwerking van sterrewachten en van personen, die van de beschikking over groote instrumenten verstoken zijn. Terwijl voorheen amateurs door waarneming van den hemel dikwijls materiaal van groote waarde bijeenbrachten, zal in de toekomst de bewerking van photographische hemelopnamen steeds meer als gelegenheid tot vruchtbare medewerking aan den opbouw der wetenschap daarvoor in de plaats moeten komen.

Natuurkunde. — De Heer LORENTZ biedt eene mededeeling aan van den Heer J. J. VAN LAAR: *„Over de veranderlijkheid der grootheid b in de toestandsvergelijking van* VAN DER WAALS, *ook in verband met de kritische grootheden."* III.

(Mede aangeboden door den Heer F. A. H. SCHREINEMAKERS).

Nog langs een anderen weg kunnen wij de in het voorgaande stuk bepaalde coëfficienten vinden. Ik zou die methode de *symmetrische* willen noemen, aangezien daarbij van *twee* symmetrisch gebouwde logarithmische vergelijkingen wordt uitgegaan. Wij bedoelen de door combinatie der twee oorspronkelijke vergelijkingen (a) ontstane betrekkingen (zie II p. 449)

$$\left.\begin{aligned} \frac{8}{3}m\left[\frac{d'}{3(d-d')}\log\left(\frac{d}{d'}\,\frac{3-d'}{3-d}\right)-\frac{1}{3-d}\right] &= d'-d \\ \frac{8}{3}m\left[\frac{d}{3(d-d')}\log\left(\frac{d}{d'}\,\frac{3-d'}{3-d}\right)-\frac{1}{3-d'}\right] &= d-d' \end{aligned}\right\}$$

Wordt nu weder gesteld:

$$d = 1 + 2x + 2y = 1 + 2p \;;\quad d' = 1 - 2x + 2y = 1 - 2q,$$

waarin $x = a\tau + c\tau^3 + \ldots.$ $y = b\tau^2 + d\tau^4 + \ldots$ is, zoo gaan de bovenstaande vergelijkingen over in

$$\left.\begin{aligned} \frac{2}{3}m\left[\frac{1-2q}{3(p+q)}\log\left(\frac{1+2p}{1-2q}\,\frac{1+q}{1-p}\right)-\frac{1}{1-p}\right] &= -(p+q) \\ \frac{2}{3}m\left[\frac{1+2p}{3(p+q)}\log\left(\frac{1+2p}{1-2q}\,\frac{1+q}{1-p}\right)-\frac{1}{1+q}\right] &= p+q \end{aligned}\right\}, \quad . \quad (b)$$

daar $3-d = 2(1-p)$, $3-d' = 2(1+q)$ en $d-d' = 2(p+q)$ is.

Nu geeft de logarithme (zie II, p. 457), na $p+q$ buiten de haakjes te hebben geplaatst:

$$3(p+q)\left[1-\frac{1}{2}(p-q)+(p^2-pq+q^2)-\frac{5}{4}(p^3-\ldots-q^3)+\right.$$
$$\left.+\frac{11}{5}(p^4-\ldots+q^4)-\frac{7}{2}(p^5-\ldots-q^5)+\frac{43}{7}(p^6-\ldots+q^6)\right].$$

Na deeling der *log* door $3(p+q)$, vermenigvuldiging met $1-2q$, en vermindering met $1:(1-p)=1+p+p^2+\ldots$ gaat de eerste der bovenstaande vergelijkingen over in

$$\frac{2}{3}m\left[-\frac{1}{2}.3(p+q)+\frac{1}{6}.0-\frac{1}{12}.9(3p^3+p^2q-pq^2+q^3)+\right.$$
$$+\frac{1}{20}.6(4p^4+p^3q-p^2q^2+pq^3-q^4)-\frac{1}{30}.27(5p^5+p^4q\;p^3q^2+p^2q^3-pq^4+q^5)+$$
$$\left.+\frac{1}{42}.36[6p^6+p^5q-p^4q^2+p^3q^3-p^2q^4+pq^5-q^6)\right]=-(p+q),$$

waarin de coëfficienten 3, 0, 9, 6, 27, 36, enz. in het algemeen worden voorgesteld door θ, $\theta(\theta-3)$, $\theta(\theta^2-4\theta+6)$, $\theta(\theta^3-5\theta^2+10\theta-10)$, $\theta(\theta^4-6\theta^3+15\theta^2-20\theta+15)$, $\theta(\theta^5-7\theta^4+21\theta^3-35\theta^2+35\theta-21)$, etc., waar $\theta=3$ is.

De overeenkomstige tweede vergelijking verkrijgt men nu blijkbaar, door p te vervangen door $-q$, en q door $-p$, zooals men door vergelijking der bovenstaande vergelijkingen (b) onmiddellijk inziet. Deelt men daarna de eerste vergelijking door $(p+q)$, de tweede door $p+q$, zoo ontstaat:

$$\left.\begin{array}{l} m\left[1+\frac{1}{2}(3p^2-2pq+q^2)-\frac{1}{5}(4p^3-3p^2q+2pq^2-q^3)+\right. \\ \left.+\frac{3}{5}(5p^4-4p^3q+3p^2q^2-2pq^3+q^4)-\frac{4}{7}(6p^5-5p^4q+4p^3q^2-3p^2q^3+2pq^4-q^5)\right]=1 \\ m\left[1+\frac{1}{2}(p^2-2pq+3q^2)-\frac{1}{5}(p^3-2p^2q+3pq^2-4q^3)+\right. \\ \left.+\frac{3}{5}(p^4-2p^3q+3p^2q^2-4pq^3+5q^5)-\frac{4}{7}(p^5-2p^4q+3p^3q^2-4p^2q^3+5pq^4-6q^5)\right]=1 \end{array}\right\}.$$

Aftrekking geeft:

$$\frac{1}{2}(2p^2-2q^2)-\frac{1}{5}(3p^3-p^2q-pq^2+3q^3)+$$
$$+\frac{3}{5}(4p^4-2p^3q+2pq^3-4q^4)-\frac{4}{7}(5p^5-3p^4q+p^3q^2+p^2q^3-3pq^4+5q^5)=0,$$

of na deeling door $p+q$:

$$(p-q)-\frac{1}{5}(3p^2-4pq+3q^2)+$$

$$+\frac{3}{5}(4p^3-6p^2q+6pq^2-4q^3)-\frac{4}{7}(5p^4-8p^3q+9p^2q^2-8pq^3+5q^4)=0 \quad . \quad (\alpha)$$

Optelling, en deeling door $2m$ geeft :

$$(p^2-pq+q^2)-\frac{1}{2}(p^3-p^2q+pq^2-q^3)+$$

$$+\frac{9}{5}(p^4-p^3q+p^2q^2-pq^3+q^4)-2(p^5-\ldots-q^5)=\tau^2+\tau^4+\ldots \quad , \quad (\beta),$$

daar $m=1-\tau^2$ en dus $1:m=1+\tau^2+\tau^4+\ldots$ is.

Terugsubstitutie van p door $x+y$, q door $x-y$ (zie boven) transformeert (α) en (β) in

$$\left.\begin{array}{l} 2y-\frac{1}{5}(2x^2+10y^2)+\frac{3}{5}.2y(6x^2+10y^2)-\frac{4}{7}(3x^4+42x^2y^2+35y^4)=0 \\ (x^2+3y^2)-\frac{1}{2}.2y(2x^2+2y^2)+\frac{9}{5}(x^4+10x^2y^2+5y^4)-2\,2y(3x^4+9x^2y^2+3y^4)=\tau^2+\tau^4 \end{array}\right\},$$

hetgeen men gemakkelijk verkrijgt, door te bedenken dat $4p^3-6p^2q+$ $+6pq^2-4q^3=(p-q)\{4(p^2+q^2)-2pq\}$ is; $5p^4-8p^3q+$ etc. $=5(p^4+q^4)-$ $-8pq(p^2+q^3)+9p^2q^2$; enz.

En zet men nu eindelijk voor x en y hunne waarden $a\tau+c\tau^3$ en $b\tau^2+d\tau^4$ in de plaats, zoo komt er:

$$\left.\begin{array}{l} 2(b\tau^2+d\tau^4)-\frac{2}{5}\left(a^2\tau^2+(2ac+5b^2)\tau^4\right)+\frac{12}{5}b\tau^2(3a^2\tau^2)-\frac{4}{7}(3a^4\tau^4)=0 \\ \left(a^2\tau^2+(2ac+3b^2)\tau^4\right)-2b\tau^2(a^2\tau^2)+\frac{9}{5}(a^4\tau^4)=\tau^2+\tau^4 \end{array}\right\},$$

waarbij slechts tot τ^4 behoeft te worden ontwikkeld, terwijl bij de *asymmetrische* methode (zie het voorgaande stuk) tot τ^6 moest worden doorgegaan. Daardoor komt o.a. de geheele laatste term van het eerste lid van de tweede vergelijking in x en y te vervallen.

Samenvatting geeft ten slotte:

$$\left.\begin{array}{l} \left(2b-\frac{2}{5}a^2\right)\tau^2+\left(2d-\frac{4}{5}ac-2b^2+\frac{36}{5}a^2b-\frac{12}{7}a^4\right)\tau^4=0 \\ a^2\tau^2+\left(2ac+3b^2-2a^2b+\frac{9}{5}a^4\right)\tau^4=\tau^2+\tau^4 \end{array}\right\},$$

waaruit volgt:

$$\left.\begin{array}{ll} a^2=1\,; & 2ac+3b^2-2a^2b+\frac{9}{5}a^4=1 \\ 2b-\frac{2}{5}a^2=0\,; & 2d-\frac{4}{5}ac-2b^2+\frac{36}{5}a^2b-\frac{12}{7}a^4=0 \end{array}\right\},$$

en hieruit door achtereenvolgende substitutie en oplossing:

$$\underline{a=1} \quad ; \quad \underline{b=\frac{1}{5}} \quad ; \quad \underline{c=-\frac{13}{50}} \quad ; \quad \underline{d=\frac{64}{875}},$$

als bij de eerste methode. Maar hier heeft men, om nog d te bepalen, den coëfficient c niet noodig, wijl men ze thans niet bij paren tegelijk vindt — telkens uit twee vergelijkingen met twee onbekenden — maar *achtereenvolgens*, telkens uit slechts éene vergelijking. Het spreekt hierbij wederom vanzelf, dat wanneer slechts de kennis van a en b wordt verlangd, de bovenstaande berekening nog enorm wordt bekort, en men bijna onmiddellijk het resultaat verkrijgt. Men heeft dan nl. slechts de termen met τ^2 noodig.

Eindelijk willen wij nog wijzen op een *derde* methode, die van het *differentiaalquotient*; de kortste van alle, maar toch misschien iets langer dan de beide behandelde methoden, wijl men eerst het differentiaalquotient moet afleiden. Gaan we hierbij uit van de twee vergelijkingen (1^a) en (2) [Zie II, p. 449—450], n.l.

$$(3-d)(3-d')(d-d')=8m \quad ; \quad \log\left(\frac{d}{d'}\,\frac{3-d'}{3-d}\right)=\frac{3}{8}\,\frac{d-d'}{m}\left(6-(d+d')\right).$$

Wij differentieeren nu t. o. v. τ ($m=1-\tau^2$, dus $\tau=\sqrt{1-m}$), en verkrijgen daardoor uit de eerste vergelijking, stellende $\frac{dd}{d\tau}=x$ en $\frac{dd'}{d\tau}=y$:

$$-\frac{x}{3-d}-\frac{y}{3-d'}+\frac{x+y}{d+d'}=-\frac{2\tau}{1-\tau^2},$$

waaruit

$$\frac{3-2d-d'}{3-d}\,x+\frac{3-d-2d'}{3-d'}\,y=-\frac{2\tau}{1-\tau^2}(d+d') \quad . \quad . \quad . \quad (\alpha)$$

De tweede vergelijking geeft:

$$\frac{x}{d}-\frac{y}{d'}-\frac{y}{3-d'}+\frac{x}{3-d}=-\frac{3}{8}\,\frac{d-d'}{m}(x+y)+\frac{3}{8}\,\frac{6-(d+d')}{m}(x-y)+$$
$$+\frac{3}{8}\,\frac{2\tau}{m^2}(d-d')\left(6-(d+d')\right),$$

d. w. z.

$$\left[\frac{1}{d}+\frac{1}{3-d}+\frac{3}{8m}(d-d')-\frac{3}{8m}\left(6-(d+d')\right)\right]x+$$
$$+\left[-\frac{1}{d'}-\frac{1}{3-d'}+\frac{3}{8m}(d-d')+\frac{3}{8m}\left(6-(d+d')\right)\right]=$$
$$=\frac{3}{8}\,\frac{2\tau}{m^2}(d-d')\left(6-(d+d')\right),$$

of

$$\left[\frac{3}{d(3-d)}+\frac{3}{8m}(2d-6)\right]x+\left[-\frac{3}{d'(3-d')}+\frac{3}{8m}(6-2d')\right]y=$$

$$=\frac{3}{8}\frac{2\tau}{m^2}(d-d')\Big(6-(d+d')\Big).$$

Vervangt men nu hierin $8m$ door $(3-d)(3-d')(d+d')$, zoo ontstaat:

$$\left[\frac{1}{d(3-d)}-\frac{2}{(3-d')(d+d')}\right]x-\left[\frac{1}{d'(3-d')}-\frac{2}{(3-d)(d+d')}\right]y=$$

$$=\frac{2\tau}{8m^2}(d-d')\Big(6-(d+d')\Big),$$

of ook

$$-\frac{(d-d')(3-2d-d')}{d(3-d)(3-d')(d+d')}x-\frac{(d-d')(3-d-2d')}{d(3-d)(3-d')(d+d')}y=$$

$$=\frac{2\tau}{8m^2}(d-d')\Big(6-(d+d')\Big),$$

derhalve ten slotte, voor $(3-d)(3-d')(d+d')$ weer $8m$ schrijvende:

$$\frac{3-2d-d'}{d}x+\frac{3-d-2d'}{d'}y=-\frac{2\tau}{1-\tau^2}\Big(6-(d+d')\Big)\quad .\quad .\quad (\beta)$$

Wij hebben nu (α) en (β) te combineeren ter oplossing van x en y. Eliminatie van y geeft:

$$(3-2d-d')\left(\frac{d'}{d}-\frac{3-d'}{3-d}\right)x=-\frac{2\tau}{1-\tau^2}\left[d'\Big(6-(d+d')\Big)-(3-d')(d+d')\right],$$

of

$$\frac{3-2d-d'}{d(3-d)}\Big(-3(d-d')\Big)x=-\frac{2\tau}{1-\tau^2}\Big(-3(d-d')\Big),$$

zoodat wij verkrijgen:

$$\underline{\frac{dd}{d\tau}=x=-\frac{2\tau}{1-\tau^2}\frac{d(3-d)}{3-2d-d'}},\quad .\quad .\quad .\quad .\quad .\quad .\quad .\quad (9)$$

en een dergelijke uitdrukking voor $y=\frac{dd'}{d\tau}$, welke van de bovenstaande alleen hierin verschilt, dat d en d' verwisseld zijn. Het is nu deze betrekkelijk eenvoudige uitkomst, welke ons de coëfficienten a, b, c, etc. vrij spoedig doet vinden. Substitutie namelijk van $\left.\begin{matrix}d\\d'\end{matrix}\right\}=1\pm 2a\tau+2b\tau^2\pm 2c\tau^3+2d^4$ geeft onmiddellijk:

$$2a+4b\tau+6c\tau^2+8d\tau^3=-\frac{2\tau}{1-\tau^2}\frac{(1+2a\tau+2b\tau^2+\,..)\,2\,(1-a\tau-b\tau^2-\,..)}{-2a\tau-6b\tau^2-2c\tau^3-6d\tau^4-\,...},$$

d. w. z.

$$(a+2b\tau+3c\tau^2+4d\tau^3)(a+3b\tau+c\tau^2+3d\tau^3)=$$
$$=\frac{(1+2a\tau+2b\tau^2+2c\tau^3)(1-a\tau-b\tau^2-c\tau^3)}{1-\tau^2},$$

of

$$a^2+5ab\tau+(4ac+6b^2)\tau^2+(7ad+11bc)\tau^3=$$
$$=\frac{1+a\tau+(b-2a^2)\tau^2+(c-4ab)\tau^3}{1-\tau^2}=1+a\tau+(1+b-2a^2)\tau^2+(a+c-4ab)\tau^3.$$

En hieruit volgt:

$$a^2=1;\ 5ab=a;\ 4ac+6b^2=1+b-2a^2;\ 7ad+11bc=a+c-4ab,$$

d. w. z.

$$\underline{a=1};\quad \underline{b=\frac{1}{5}};\quad \underline{c=-\frac{13}{50}};\quad \underline{d=\frac{64}{875}}.$$

Voor de kennis van a en b alleen, zou men slechts tot termen met τ behoeven te gaan, en werd de berekening dus al heel eenvoudig.

8. Na de bovenstaande uitweidingen, welke ons eenigermate den aard van het probleem hebben doen kennen, en waarvan de uitkomsten later tot vergelijkingsmateriaal kunnen dienen, gaan wij er toe over: in de eerste plaats de gereduceerde vergelijkingen af te leiden voor het geval van *associatie* der moleculen, en in de tweede plaats daaruit de coëfficienten a en b der reeksontwikkeling

$$d=1+a\tau+b\tau^2$$

in de nabijheid van het kritische punt te bepalen.

Uit de toestandsvergelijking

$$p=\frac{\frac{1+x\beta}{1+x}RT}{v-b}-\frac{a}{v^2},$$

waarin wij alle grootheden op enkele moleculaire hoeveelheden betrekken, en daarom RT vermenigvuldigen met $(1+x\beta):(1+x)$ inplaats van met $1+x\beta$, volgt door substitutie van

$$p=\varepsilon p_k,\quad T=mT_k,\quad v=nv_k,\quad b=\gamma b_k,$$

waarin (zie I, p. 386—387)

$$p_k=\frac{1}{27}f_2\frac{a}{b_k^2};\quad RT_k=\frac{8}{27}f_1\frac{a}{b_k};\quad v_k=2{,}1\,b_k$$

is, de vergelijking:

$$\frac{1}{27}f_2\frac{a}{b_k^2}\varepsilon=\frac{\frac{1+x\beta}{1+x}\frac{8}{27}f_1\frac{a}{b_k}m}{2{,}1\,b_kn-b_k\gamma}-\frac{a}{(2{,}1)^2\,b_k^2n^2},$$

of

$$\frac{f_2}{f_1}\varepsilon = \frac{8\,\frac{1+x\beta}{1+x}\,m}{2{,}1\,n-\gamma} - \frac{27}{(2{,}1)^2 f_1 n^2}.$$

Derhalve wordt door gelijkstelling der uitdrukkingen voor $\frac{f_2}{f_1}\varepsilon$ bij de twee coëxisteerende phasen:

$$\frac{\frac{1+x\beta}{1+x}\,d}{2{,}1-\gamma d} - \frac{\frac{1+x\beta'}{1+x}\,d'}{2{,}1-\gamma' d'} = \frac{6}{8}\,\frac{d^2-d'^2}{m}, \quad \ldots \quad (10)$$

wanneer wij wederom de dichtheden $d=1:n$ en $d'=1:n'$ invoeren. Bij $x=1$ $(\nu=2)$ (associatie tot dubbele moleculen) is n.l. (zie I, p. 386):

$$\frac{27}{(2{,}1)^2 f_1} = \frac{27}{(2{,}114)^2\times 1{,}004} = \frac{27}{4{,}469\times 1{,}004} = \frac{6{,}042}{1{,}0043} = 6{,}016,$$

waarvoor wij ter bekorting 6 hebben geschreven. Bij latere berekeningen dient derhalve in (10) 2,1 steeds door 2,114 te worden vervangen, en 6 door 6,016 — tenminste bij $x=1$. Dit getal 6 gaat bij konstante b over in $\frac{27}{3^2}=3$, terwijl $\frac{1+x\beta}{1+x}$, γ, etc. allen $=1$ worden, zoodat men alsdan de oorspronkelijke betrekking (1) terugvindt (zie II, p. 449).

De vroegere logarithmische betrekking, ontstaan uit $\int pdv$, moet thans op een eenigszins andere wijze worden verkregen, aangezien de directe intergratie tengevolge der veranderlijkheid van β en b te ingewikkeld zou worden. Men verkrijgt evenwel hetzelfde resultaat door gelijkstelling der thermodynamische potentialen der beide coëxisteerende phasen [1]), en vindt dan de formule

$$(1+x)\,log\left[\frac{p+{}^a/_{v^2}}{p+{}^a/_{v'^2}}\,\frac{\beta}{1+x\beta}\,\frac{1+x\beta'}{\beta'}\right] = \frac{a}{RT}\left[2\left(\frac{1}{v}-\frac{1}{v'}\right)-(1+x)b_2\left(\frac{1}{v^2}-\frac{1}{v'^2}\right)\right],$$

zooals wij indertijd [zie o.a. Vaste Toestand V, p. 407 (Verslag van 6 Oct. 1910), en VII, p. 8 (8 Juni 1911)] hebben afgeleid. Maar aangezien hier alles betrokken is op dubbele moleculaire hoeveelheden, en wij in het vervolg alles op enkele hoeveelheden betrekken, zoo moet a door $a:(1+x)^2$, $(1+x)\,b_2$ door b_2, v door $v:(1+x)$ worden vervangen, en verkrijgt men:

$$log\left(\frac{v'-b'}{v-b}\,\frac{\beta}{\beta'}\right) = \frac{a}{RT}\left[2\left(\frac{1}{v}-\frac{1}{v'}\right)-b_2\left(\frac{1}{v^2}-\frac{1}{v'^2}\right)\right], \quad . \quad (11)$$

[1]) Zie ook Chemisch Weekblad 1909, N°. 51.

wanneer $p + {}^a/_{v^2}$ wordt vervangen door $\frac{1+x\beta}{1+x} RT:(v-b)$ en $p + {}^a/_{v'^2}$ door de overeenkomstige uitdrukking.

Wij willen hier ter plaatse nog even laten zien, dat de vergelijking 11) identiek is met die, welke uit $p = \frac{1}{v'-v}\int_v^{v'} pdv$ zou voortvloeien.

Schrijven wij daartoe (11) in den vorm

$$RT\, log\left(\frac{v'-b'}{v-b}\,\frac{\beta}{\beta'}\right) = \left(\frac{a}{v} - \frac{a}{v'}\right) + \left[\left(\frac{a}{v} - \frac{a}{v'}\right) - b_2\left(\frac{a}{v^2} - \frac{a}{v'^2}\right)\right],$$

waarin voor de uitdrukking tusschen [ ] kan worden geschreven:

$$\frac{a}{v^2}(v-b_2) - \frac{a}{v'^2}(v'-b_2) = \left(\frac{\frac{1+x\beta}{1+x}RT}{v-b} - p\right)(v-b_2) - \left(\frac{\frac{1+x\beta'}{1+x}RT}{v'-b'} - p\right)(v'-b_2),$$

of

$$RT\left[\frac{1+x\beta}{1+x}\,\frac{v-b_2}{v-b} - \frac{1+x\beta'}{1+x}\,\frac{v'-b_2}{v'-b'}\right] + p\,(v'-v).$$

Derhalve wordt, na substitutie, en oplossing van p:

$$p = \frac{RT}{v'-v}\,log\left(\frac{v'-b'}{v-b}\,\frac{\beta}{\beta'}\right) - \frac{a}{vv'} + \frac{RT}{v'-v}\left[\frac{1+x\beta'}{1+x}\,\frac{v'-b_2}{v'-b'} - \frac{1+x\beta}{1+x}\,\frac{v-b_2}{v-b}\right] \quad . \ (11^a)$$

En nu ziet men onmiddellijk dat in (11^a), bij b konstant — waarbij $b = b' = b_2$ wordt, terwijl $(1+\beta):(1+x)$ en $(1+\beta'):(1+x)$ beide $= 1$ worden — de laatste term verdwijnt, en men overhoudt:

$$p = \frac{RT}{v'-v}\,log\,\frac{v'-b'}{v-b} - \frac{a}{vv'},$$

als vroeger. Het tweede lid der vergelijking (11^a) kan dus als de waarde der integraal $\frac{1}{v'-v}\int_v^{v'} pdv$ beschouwd worden, maar verkregen langs indirecten weg door gelijkstelling der thermodynamische potentialen.

Thans komen wij, na deze korte uitweiding, op (11) terug. Deze vergelijking gaat nu tengevolge der substituties $v = nv_k$, etc. — waarbij nog gevoegd kan worden $b_2 = sb_k$ — over in

$$log\left(\frac{2{,}1\,b_k n' - b_k\gamma'}{2{,}1\,b_k n - b_k\gamma}\,\frac{\beta}{\beta'}\right) = \frac{a}{\frac{8}{27}\frac{a}{b_k}m}\left[\frac{2}{2{,}1b}\left(\frac{1}{n} - \frac{1}{n'}\right) - \frac{sb_k}{(2{,}1)^2 b_k^2}\left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{n'^2}\right)\right],$$

of in

$$\log\left(\frac{d}{d'}\,\frac{2{,}1-\gamma' d'}{2{,}1-\gamma d}\,\frac{\beta}{\beta'}\right)=\frac{6}{8}\,\frac{d-d'}{m}\left[2\times 2{,}1-s\,(d+d')\right], \quad . \quad . \quad (12)$$

daar $1:n=d$ is, etc., en (bij $x=1$) $27:(2{,}1)^2 f_1=6{,}016$ door 6 is vervangen. Ook hier vindt men onze vroegere betrekking (2) bij b konstant (II, p. 450) terug, wanneer wij β en β', γ en $\gamma'=1$ stellen, 6 door 3 vervangen (zie boven), 2,1 eveneens door 3, terwijl ook $s=1$ wordt.

Het zijn nu de vergelijkingen (10) en (12), welke d en d' als functies van m volledig bepalen. Maar door de aanwezigheid van β en γ wordt het probleem thans veel ingewikkelder. Wij zullen zien, dat in de uitdrukking voor den coëfficient a der ontwikkeling $d=1+a\tau+b\tau^2$ zelfs het *derde* differentiaalquotient naar v van de grootheid b der VAN DER WAALS'sche toestandsvergelijking voorkomt, terwijl in de uitdrukking voor den coëfficient b tot het *vijfde* differentiaalquotient $\frac{d^5b}{dv^5}$ een rol speelt.

9. Van de verschillende manieren, waarop men tot de kennis van den coëfficient a kan geraken, schijnt mij de volgende de eenvoudigste toe. Daar (zie I, p. 372)

$$b=b_2-(1-\beta)\,\Delta b,$$

zoo is ook $b_k=b_2-(1-\beta_k)\,\Delta b$, en vindt men door aftrekking:

$$b-b_k=(\beta-\beta_k)\,\Delta b,$$

d.w.z. na deeling door b_k:

$$\beta-\beta_k=\frac{b_k}{\Delta b}(\gamma-1),$$

daar $b=\gamma b_k$ is. Nu stelden wij (zie I, p. 372)

$$(1+x\beta)\frac{\Delta b}{v-b}=q,$$

derhalve is ook

$$(1+x\beta_k)\frac{\Delta b}{v_k-b_k}=q_k,$$

en kunnen wij dus Δb vervangen door $\frac{v_k-b_k}{1+x\beta_k}q_k$, zoodat wij verkrijgen:

$$\beta-\beta_k=\frac{b_k}{v_k-b_k}\,\frac{1+x\beta_k}{q_k}(\gamma-1),$$

en derhalve, $(1+x\beta):(1+x)=\alpha$ stellende:

$$\beta=\beta_k+\frac{(1+x)\,\alpha_k}{1{,}1\,q_k}(\gamma-1), \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (13)$$

daar $v_k : b_k = 2,1$, dus $(v_k - b_k) : b_k = 2,1 - 1 = 1,1$ is. (Dit getal 1,1 ondergaat, evenals andere getallenwaarden een geringe wijziging, wanneer x achtereenvolgens $= 1$, 2, etc. genomen wordt). Nu is algemeen:

$$b = b_k + b'_k (v - v_k) + \frac{1}{2} b''_k (v - v_k)^2 + \frac{1}{6} b'''_k (v - v_k)^3 + \text{etc.},$$

waarin $b'_k = \left(\frac{db}{dv}\right)_k$ is, etc. Deeling door b_k geeft derhalve:

$$\gamma = 1 + 2,1\, p' (n-1) + 2,1\, p'' (n-1)^2 + 2,1\, p''' (n-1)^3, \quad . \quad (14)$$

daar $\frac{v - v_k}{b_k} = \frac{(n-1)\, v_k}{b_k} = 2,1\, (n-1)$ is; $\frac{(v - v_k)^2}{b_k} = \frac{(n-1)^2\, v_k^2}{b_k} =$

$$= 2,1\, (n-1)^2 \,.\, v_k \;\; ; \;\; \frac{(v - v_k)^3}{b_k} = \frac{(n-1)^3\, v_k^3}{b_k} = 2,1\, (n-1)^3 \,.\, v_k^2 \, ;$$

terwijl gesteld is:

$$b'_k = p' \quad ; \quad \frac{1}{2} b''_k v_k = p'' \quad ; \quad \frac{1}{6} b'''_k v_k^2 = p'''.$$

Tengevolge van (14) gaat (13) thans over in

$$\beta = \beta_k + \frac{2,1}{1,1} \frac{(1+x)\alpha_k}{q_k} p' \, (n-1) + \frac{2,1}{1,1} \frac{(1+x)\alpha_k}{q_k} p'' \, (n-1)^2 + \ldots \ldots \quad (15)$$

en dus is ook, daar $\alpha = (1 + x\beta) : (1 + x)$ is (zie boven):

$$\alpha = \alpha_k \left[1 + \frac{2,1}{1,1} \frac{x}{q_k} p' \, (n-1) + \frac{2,1}{1,1} \frac{x}{q_k} p'' \, (n-1)^2 + \ldots \right]. \quad (15a)$$

Wij zullen nu door middel van de gevonden uitdrukkingen voor γ en α de breuk

$$\frac{\frac{1 + x\beta}{1 + x} d}{2,1 - \gamma d} = \frac{\alpha d}{2,1 - \gamma d} = \frac{\alpha}{2,1\, n - \gamma}$$

in (10) berekenen. Daarvoor vinden wij:

$$\frac{\alpha}{2,1\, n - \gamma} = \frac{\alpha_k \left(1 + \frac{2,1}{1,1} \frac{x}{q_k} p' \, (n-1) + \frac{2,1}{1,1} \frac{x}{q_k} p'' \, (n-1)^2 + \ldots \right)}{2,1\, n - 1 - 2,1\, p' \, (n-1) - 2,1\, p'' \, (n-1)^2 - \ldots}.$$

Maar daar blijkbaar $2,1\, n - 1 = 1,1 + 2,1\, (n-1)$ is, zoo wordt dit:

$$\frac{\alpha}{2,1\, n - \gamma} = \frac{\alpha_k}{1,1} \; \frac{1 + \frac{2,1}{1,1} \frac{x}{q_k} p' \, (n-1) + \frac{2,1}{1,1} \frac{x}{q_k} p'' (n-1)^2 + \ldots}{1 + \frac{2,1}{1,1} (1 - p')(n-1) - \frac{2,1}{1,1} p'' \, (n-1)^2 - \ldots}$$

Stelt men nu het tweede lid voor door

$$\frac{a_k}{1,1}\left[1-\frac{2,1}{1,1}A(n-1)+\frac{2,1}{1,1}B(n-1)^2-\ldots\right],$$

zoo kan men de coëfficienten A, B, C, etc. bepalen uit

$$1+\frac{2,1}{1,1}\frac{x}{q_k}p'(n-1)+\ldots=$$

$$=\left[1-\frac{2,1}{1,1}A(n-1)+\ldots\right]\left[1+\frac{2,1}{1,1}(1-p')(n-1)-\ldots\right].$$

Hieruit vindt men, door gelijkstelling der coëfficienten van de verschillende machten van $n-1$:

$$\left.\begin{aligned}
&A=1-p'\left(1+\frac{x}{q_k}\right); \qquad B=\frac{2,1}{1,1}A(1-p')+p''\left(1+\frac{x}{q_k}\right)\\
&C=\frac{2,1}{1,1}B(1-p')+\frac{2,1}{1,1}Ap''-p'''\left(1+\frac{x}{q_k}\right)\\
&D=\frac{2,1}{1,1}C(1-p')+\frac{2,1}{1,1}Bp''-\frac{2,1}{1,1}Ap'''+p^{IV}\left(1+\frac{x}{q_k}\right)\\
&E=\frac{2,1}{1,1}D(1-p')+\frac{2,1}{1,1}Cp''-\frac{2,1}{1,1}Bp'''+\frac{2,1}{1,1}Ap^{IV}-p^{V}\left(1+\frac{x}{q_k}\right)
\end{aligned}\right\} . \quad (16)$$

De vergelijking (10) gaat alsnu over in

$$\frac{2,1\,a_k}{(1,1)^2}\left[-A\left\{(n-1)-(n'-1)\right\}+B\left\{(n-1)^2-(n'-1)^2\right\}-\right.$$

$$\left.-C\left\{(n-1)^3-(n'-1)^3\right\}+\ldots\right]=\frac{6\,(n'-n)\,(n'+n)}{8\,n^2n'^2\,.\,m} \quad . \quad (10a)$$

Daarin kan de coëfficient $\frac{6}{8}$ door een andere uitdrukking worden vervangen. Wij zagen nl. (zie boven), dat 6 eigenlijk $=27:(2,1)^2 f_1$ is, waarin (zie I, p. 386)

$$f_1=\frac{1+x}{1+x\beta_k}\;\frac{n_k^2\,(3m_k^2-2n_k)}{m_k^5}.$$

Hierin hebben m_k en n_k (gegeven door (5) op p. 377 l.c.) natuurlijk een andere beteekenis dan de bovenstaande m en n, zoodat wij ze tot onderscheiding met den index k hebben voorzien. Voor f_1 kan men nu ook schrijven:

$$f_1=\frac{1}{a_k}\cdot\frac{9}{4}\left(\frac{v_k-b_k}{v_k}\right)^2.\;3\;\frac{b_k}{v_k}.\;m_k,$$

wijl

$$\frac{v_k-b_k}{v_k}=\frac{2n_k}{3m_k^2},\ \text{en}\ \frac{b_k}{v_k}=\frac{3m_k^2-2n_k}{3\,m_k^2}$$

is (zie I, p. 377). Daardoor wordt

$$f_1=\frac{27\,(1,1)^2\,m_k}{4\,(2,1)^3\,a_k},$$

aangezien $v_k : b_k = 2,1$ en $(v_k - b_k) : b_k = 1,1$ is. Wat wij derhalve door het getal 6 hebben voorgesteld, is dus eigenlijk:

$$\frac{27}{(2,1)^2} \frac{4\,(2,1)^3}{27\,(1,1)^2} \frac{a_k}{m_k} = 4 \frac{2,1}{(1,1)^2} \frac{a_k}{m_k}.$$

Wij verkrijgen alzoo, beide leden van (10a) door $\frac{2,1\,a_k}{(1,1)^2}(n'-n)$ deelende:

$$A - B \left\{ (n-1) + (n'-1) \right\} + C \left\{ (n-1)^2 + (n-1)(n'-1) + (n'-1)^2 \right\} + .. =$$

$$= \frac{1}{m_k} \frac{{}^1/_2\,(n+n')}{n^2 n'^2 . m} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (10b)$$

waarin m_k gegeven is door (zie p. 377 l.c.)

$$m_k = 1 + \frac{1}{x+1} \beta_k (1 - \beta_k)(x + q_k)^2.$$

Voor $x = 1$ is b.v. $m_k = 1,107$ (zie p. 384 l.c.). Wordt nu weder gesteld, evenals bij de ontwikkeling van $d = 1 : n$ (door de volgende ontwikkelingen wordt wederom gerechtvaardigd, dat $1 - n$ en $n' - 1$ werkelijk van de orde $\tau = \sqrt{1-m}$ zijn):

$$\left. \begin{array}{l} n = 1 - a'\tau + b'\tau^2 \; . \; . \; . \\ n' = 1 + a'\tau + b'\tau^2 \; . \; . \; . \end{array} \right\} [1])$$

dan kan voor het tweede lid van (10b) worden geschreven:

$$\frac{1}{m_k\left[(1+b'\tau^2)^2 - a'^2\tau^2\right]^2} \frac{1+b'\tau^2}{1-\tau^2} = \frac{1}{m_k} \frac{1+b'\tau^2}{\left[1-(2a'^2-4b')\tau^2\right](1-\tau^2)},$$

daar $m = 1 - \tau^2$ is, en wij ons vóórloopig met termen tot den graad τ^2 zullen vergenoegen.

Alsnu gaat (10^b) over in

$$A - B\,(2b'\tau^2) + C\,(a'^2\tau^2 - a'^2\tau^2 + a'^2\tau^2) = \frac{1}{m_k}\left(1 + (1 + 2a'^2 - 3b')\,\tau^2\right), \; (10c)$$

en hebben wij nog slechts A, B en C te berekenen. Voor A vinden wij uit (16):

$$A = 1 - p'\left(1 + \frac{x}{q_k}\right).$$

Maar wij kunnen gemakkelijk aantoonen dat dit $= \frac{1}{m_k}$ is. Want wij vonden in I, p. 381:

---

[1]) Zie voor de gelijkheid der getallenwaarden der coëfficienten a', b', etc. bij n en n' het in II, p. 455—456 opgemerkte.

$$b' = \frac{db}{dx} = \frac{\frac{1}{x+1}\beta(1-\beta)\,q\,(x+q)}{1+\frac{1}{x+1}\beta(1-\beta)(x+q)^2} = \frac{q}{x+q}\cdot\frac{m-1}{m}, \quad . \qquad (a)$$

aangezien voor den noemer van de uitdrukking voor $b' = \frac{db}{dx}$ is geschreven m (zie boven). Derhalve is ook, daar $b'_k = p'$ is gesteld:

$$A = 1 - \frac{m_k-1}{m_k} = \frac{1}{m_k},$$

zoodat aan de gelijkheid der termen met τ^0 identiek is voldaan. Blijft dus nog over:

$$-B\,(2b'\tau^2) + C\,(a'^2\tau^2) = \frac{1}{m_k}(1+2a'^2-3b')\,\tau^2. \quad . \quad . \quad (10d)$$

Voor B vinden wij uit (16), na substitutie van $A = \frac{1}{m_k}$:

$$B = \frac{2\;1}{1{,}1}\,\frac{1-p'}{m_k} + p''\left(1+\frac{x}{q_k}\right).$$

Nu kan hierin $p''\left(1+\frac{x}{q_k}\right)$ ten gevolge eener bij het kritische punt tusschen p' en p'' geldende betrekking in p' worden uitgedrukt. Wij hebben nl. (zie I, p. 374):

$$\frac{dp}{dv} = \frac{2a}{v^3} - \frac{RT}{\Delta b\,(v-b)}\,\frac{q}{m},$$

en derhalve:

$$\frac{d^2p}{dv^2} = -\frac{6a}{v^4} + \frac{RT\,(1-b')\,q}{\Delta b\,(v-b)^2\,m} - \frac{RT}{\Delta b\,(v-b)}\,\frac{d}{dv}\left(\frac{q}{m}\right)$$

Bij het kritisch punt is $\frac{dp}{dv} = 0$ en ook $\frac{d^2p}{dv^2} = 0$, derhalve is aldaar:

$$\frac{q}{m} = \frac{2a}{v^3} : \frac{RT}{\Delta b\,(v-b)} ; \quad \frac{1-b'}{v-b}\,\frac{q}{m} - \frac{d}{dv}\left(\frac{q}{m}\right) = \frac{6a}{v^4} : \frac{RT}{\Delta b\,(v-b)}.$$

En hieruit volgt:

$$\frac{1-b'}{v-b}\,\frac{q}{m} - \frac{d}{dv}\left(\frac{q}{m}\right) = \frac{3}{v}\cdot\frac{q}{m}.$$

of

$$\frac{d}{dv}\left(\frac{q}{m}\right)_k = \left(\frac{1-b'_k}{v_k-b_k} - \frac{3}{v_k}\right)\frac{q_k}{m_k}, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (\alpha)$$

waarbij wij moeten in het oog houden, dat deze betrekking alleen geldt bij T_k, wijl alleen daar $\frac{dp}{dv}$ en $\frac{d^2p}{dv^2} = 0$ zijn.

Nu zagen wij boven dat $1 - b'\left(1 + \frac{x}{\varphi}\right) = \frac{1}{m}$ is, dus is ook

$$\varphi - b'(x+\varphi) = \frac{\varphi}{m},$$

derhalve

$$(1-b')\frac{d\varphi}{dv} - b''(x+\varphi) = \frac{d}{dv}\left(\frac{\varphi}{m}\right), \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (\beta)$$

welke betrekking gansch algemeen geldt, en niet alleen bij T_k. Maar alleen *daar* kan $\frac{d}{dv}\left(\frac{\varphi}{m}\right)$ worden vervangen door hare waarde uit (α), en verkrijgen wij:

$$(1-b')\left(\frac{d\varphi}{dv}\right)_k - b''_k(x+\varphi_k) = \left(\frac{1-b'_k}{v_k-b_k} - \frac{3}{v_k}\right)\frac{\varphi_k}{m_k},$$

of na substitutie van $\frac{d\varphi}{dv}$ door $-\frac{1}{v-b}\frac{\varphi}{m}$ (zie p. 374 l.c.):

$$b''_k(x+\varphi_k) = \left[\frac{3}{v_k} - \frac{2(1-b'_k)}{v_k-b_k}\right]\frac{\varphi_k}{m_k},$$

d. w. z.

$$\frac{1}{2}b''_k v_k \frac{x+\varphi_k}{\varphi_k} = \frac{1}{m_k}\left[\frac{3}{2} - (1-b'_k)\frac{v_k}{v_k-b_k}\right],$$

of (zie boven)

$$\underline{p''\left(1+\frac{x}{\varphi_k}\right) = \frac{1}{m_k}\left[\frac{3}{2} - \frac{2,1}{1,1}(1-p')\right]} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (17)$$

Dit is de gezochte betrekking tusschen p'' en p' bij T_k, en daardoor gaat de waarde van B (zie boven) over in

$$B = \frac{2,1}{1,1}\frac{1-p'}{m_k} + \frac{1}{m_k}\left[\frac{3}{2} - \frac{2,1}{1,1}(1-p')\right] = \frac{3}{2}\frac{1}{m_k}.$$

Onze laatste vergelijking (10^d) wordt nu:

$$-\frac{3b'}{m_k}\tau^2 + Ca'^2\tau^2 = \frac{1}{m_k}(1+2a'^2)\tau^2 - \frac{3b'}{m_k}\tau^2,$$

zoodat ook de termen met den coëfficient b' wegvallen, en wij alleen overhouden:

$$Ca'^2\tau^2 = \frac{1+2a'^2}{m_k}\tau^2, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (10^e)$$

waaruit onmiddellijk wordt gevonden:

$$\underline{a'^2 = \frac{1}{Cm_k-2}} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (18)$$

En hiermede is de coëfficient a' gevonden, daar C gemakkelijk kan berekend worden. Ook uit de tweede vergelijking, n.l. (12), hadden wij de waarde van a' kunnen berekenen, maar dan zou de berekening langer zijn geweest, en de uitkomst geheel dezelfde, waarvan wij ons ten overvloede hebben overtuigd. Voor de berekening van den volgenden coëfficient b' zullen we de vergelijking (12) evenwel naast (10) moeten gebruiken.

Ter contrôle diene alvast het volgende. Uit (16) volgt voor het geval b konstant, waarbij p', p'', p''', etc. alle $= 0$ zijn, dat $C = \frac{2,1}{1.1} B$ is, d. w. z. $Cm_k = \frac{3}{2} \cdot \frac{2.1}{1,1}$. Maar $\frac{2,1}{1,1}$ gaat dan over in $\frac{3}{2}$ (aangezien $v_k : b_k$ alsdan niet $= 2,1$, maar $= 3$ is), zoodat $Cm_k = \frac{9}{4}$ wordt. Derhalve is dan $a'^2 = \frac{1}{2^1/_4 - 2} = 4$, en dus behoorlijk $a' = 2$. (Vroeger stelden wij, zie II, p. 455, $d = 1 + 2a\tau$, terwijl wij thans $n = 1 : d =$ $= 1 - a'\tau$ stelden, zoodat $a' = 2a$ is).

In het algemeene geval vindt men voor C uit (16):

$$C = \frac{2,1}{1,1} \frac{3}{2} \frac{1-p'}{m_k} + \frac{2.1}{1,1} \frac{p''}{m_k} - p''' \left(1 + \frac{x}{\varphi_k}\right),$$

zoodat wij verkrijgen:

$$a'^2 = \frac{1}{\frac{2,1}{1,1}\left[\frac{3}{2}(1-p') + p''\right] - p''' m_k \left(1 + \frac{x}{\varphi_k}\right) - 2} \quad . \quad . \quad (18^a)$$

Ik vestig er nog even de aandacht op, dat de waarde van a' door mij op minstens vier verschillende manieren is afgeleid, en dat daarbij steeds identieke resultaten werden verkregen. Ook heb ik mij er weder van overtuigd, dat de coëfficienten in de ontwikkeling van n en n' werkelijk dezelfde getallenwaarde hebben; alleen met teekenverschil bij de oneven machten van $\tau = \sqrt{1-m}$ (zie ook II, p. 455—456).

Uit de zooeven door ons afgeleide uitdrukking voor den coëfficient a' in de reeksontwikkeling $n = 1 - a'\tau + b'\tau^2$ volgt ook, dat het — teneinde de verhoudingen bij het kritisch punt vast te stellen — *niet voldoende* is de differentiaalquotienten $b'_k = \left(\frac{db}{dv}\right)_k$ en $b''_k = \left(\frac{d^2b}{dv^2}\right)_k$ te kennen, maar ook de kennis van het *derde* differentiaalquotient van b ten opzichte van v, n.l. $b'''_k = \left(\frac{d^3b}{dv^3}\right)_k$ bij het kritisch punt nood-

zakelijk is. En ter bepaling van den coëfficient b' in bovenstaande reeksontwikkeling, welke coëfficient de *richting* der „rechte" middellijn in T_k bepaalt, zal zelfs de kennis van het *vierde* en *vijfde* differentiaalquotient noodzakelijk blijken.

Gaan wij dus thans over tot de berekening van het *derde* differentiaalquotient.

10. Het derde differentiaalquotient. Wij gaan uit van formule 11) voor $b'=\frac{db}{dv}$ (zie I, p. 381), nl.

$$b'=\frac{\frac{1}{x+1}\beta(1-\beta)\varphi(x+\varphi)}{1+\frac{1}{x+1}\beta(1-\beta)(x+\varphi)^2} \quad \text{of} \quad \frac{1}{b'}=\frac{1}{\frac{1}{x+1}\beta(1-\beta)\varphi(x+\varphi)}+\frac{x+\varphi}{\varphi}\ . \quad (1)$$

Hieruit volgt $\left(\frac{1}{x+1}\beta(1-\beta)\varphi(x+\varphi)\right.$ door N voorstellende, zoodat $b'=\frac{N}{m}$ is$\Big)$:

$$-\frac{b''}{b'^2}=-\frac{1}{N^2}\left[\frac{1}{x+1}\beta(1-\beta)(x+2\varphi)\left(-\frac{1}{v-b}\frac{\varphi}{m}\right)+\right.$$
$$\left.+\frac{1}{x+1}\varphi(x+\varphi)(1-2\beta)\cdot\frac{b'(1+x\beta)}{\varphi(v-b)}\right]-\frac{x}{\varphi^2}\left(-\frac{1}{v-b}\frac{\varphi}{m}\right),$$

met inachtneming der waarden, in I, p. 374 (formules (δ) en (ε)) voor $\frac{d\varphi}{dv}$ en $\frac{d\beta}{dv}$ gevonden, nl.

$$\frac{d\varphi}{dv}=-\frac{1}{v-b}\frac{\varphi}{m}\quad ;\quad \frac{d\beta}{dv}=\frac{1+x\beta}{v-b}\frac{b'}{\varphi},$$

er op lettende dat $1+\frac{1}{x+1}\beta(1-\beta)(x+\varphi)^2=m$ is gesteld, en dat het tweede lid van (δ) blijkbaar $=\frac{b'}{\varphi}$ is. Derhalve wordt:

$$\frac{b''}{b'^2}=\frac{1}{N^2(v-b)}\left[-\frac{\frac{1}{x+1}\beta(1-\beta)\varphi(x+2\varphi)}{m}+\right.$$
$$\left.+\frac{1}{x+1}(x+\varphi)(1+x\beta)(1-2\beta)\,b'\right]-\frac{1}{v-b}\frac{x}{\varphi m}.$$

Nu is N blijkbaar $=b'm$ (zie boven), en $\frac{1}{x+1}\beta(1-\beta)\varphi(x+2\varphi):m=$

$= \frac{x+2q}{x+q} b'$, zoodat wij verkrijgen:

$$(v-b)\, b'' = \frac{b'}{m^2}\left[-\frac{x+2q}{x+q} - \frac{x+q}{x+1}(1+x\beta)(2\beta-1)\right] - b'^2 \frac{x}{qm},$$

d.w.z.

$$(v-b)\, b'' = -\frac{b'}{m^2}\left[\frac{x+2\varphi}{x+q} + \frac{x+\varphi}{x+1}(1+x\beta)(2\beta-1) + x\frac{mb'}{q}\right].$$

Hierin mb' door $\frac{1}{x+1}\beta(1-\beta)\, q\, (x+q)$ vervangende (zie boven), zoo verkrijgt men:

$$(v-b)\, b'' = -\frac{b'}{m^2}\left[\frac{x+2q}{x+q} + \frac{x+q}{x+1}\left\{(1+x\beta)(2\beta-1) + x\beta(1-\beta)\right\}\right],$$

d.w.z.

$$(v-b)\, b'' = -\frac{b'}{m^2}\left[\frac{x+2\varphi}{x+\varphi} + \frac{x+\varphi}{x+1}(x\beta^2 + 2\beta - 1)\right], \quad . \quad . \quad (2)$$

identiek met (12) in I, p. 383, lettende op bovenstaande uitdrukking (1) voor b'. Deze afleiding is m.i. iets korter dan die in I, p. 382—383, en geeft bovendien een contrôle voor de juistheid van het resultaat, zoodat wij hieruit thans met volle gerustheid b''' kunnen berekenen.

Clarens, 13 Nov. 1911. *(Slot volgt).*

Natuurkunde. — De Heer KAMERLINGH ONNES biedt een mededeeling aan van de Heeren L. H. SIERTSEMA en M. DE HAAS: *„Metingen van brekingsindices van gassen onder hoogen druk.”* Eerste mededeeling. *De dispersie van waterstof.*

(Mede aangeboden door den Heer LORENTZ).

1. De nieuwe theorieën van het licht, die sedert het ontstaan van de electronentheorie zijn opgesteld, leiden tot betrekkingen die op allerlei wijzen door experimenteele bepalingen kunnen worden getoetst. Zoo is door een onzer beproefd uit door hem verrichte metingen van de magnetische draaiingsdispersie van gassen waarden van e/m te vinden voor de electronen, die daarbij aan de lichtbeweging deel nemen[1]). Bij deze afleiding moest gebruik gemaakt worden van de waarden van $dn/d\lambda$ (n brekingsindex, λ golflengte) van deze gassen bij hooge drukkingen, terwijl alleen kon worden beschikt over bepalingen, die bij atmosferische of althans geringe drukkingen zijn

[1]) Versl. K. Ak. van Wet. 1902/03 p. 499. Comm. phys. lab. Leiden N°. 82.

uitgevoerd. De vraag kan worden gesteld of men gerechtigd is de daarbij gevonden waarden ook bij hooge drukkingen toe te passen.

De weinige metingen van brekingsindices van gassen, die bij hooge drukkingen zijn uitgevoerd, hadden steeds ten doel het verband tusschen den brekingsindex en de dichtheid van het gas te vinden. De vraag of de dispersie met den druk verandert, is nog niet experimenteel onderzocht. Een meer volledig onderzoek, omvattende het bepalen van de brekingsindices onder hoogen druk bij verschillende golflengten is daarom door ons ondernomen.

Bij metingen van de brekingsindices van gassen heeft het groote voordeelen van een interferentiemethode gebruik te maken, wegens de groote nauwkeurigheid, die daarmede te bereiken is. Vele waarnemers hebben dan ook metingen volgens deze methode gedaan. Wij hebben hier gebruik gemaakt van een interferentiaalrefractometer van Jamin. Op den weg van een der interfereerende lichtstralen is een buis geplaatst met het te onderzoeken gas, en men kan, met monochromatisch licht werkende, het getal strepen tellen dat den kruisdraad van den kijker passeert, als de hoeveelheid gas in de buis verandering ondergaat. De dispersie vindt men door deze bepaling uit te voeren voor verschillende lichtsoorten. Immers, bedraagt het getal strepen, dat voor licht van de golflengten λ_1 en λ_2 gepasseerd is k_1 en k_2, als de gasdichtheid verandert van 0 tot een zekere waarde, dan is

$$k_1 \lambda_1 = (n_1 - 1)\, e \quad , \quad k_2 \lambda_2 = (n_2 - 1)\, e$$

waarin n_1 en n_2 de brekingsindices bij die gasdichtheid voor de twee kleuren zijn, en e de lengte van de buis. In de verhouding

$$\frac{n_1 - 1}{n_2 - 1} = \frac{\lambda_1 k_1}{\lambda_2 k_2} = c_{12}$$

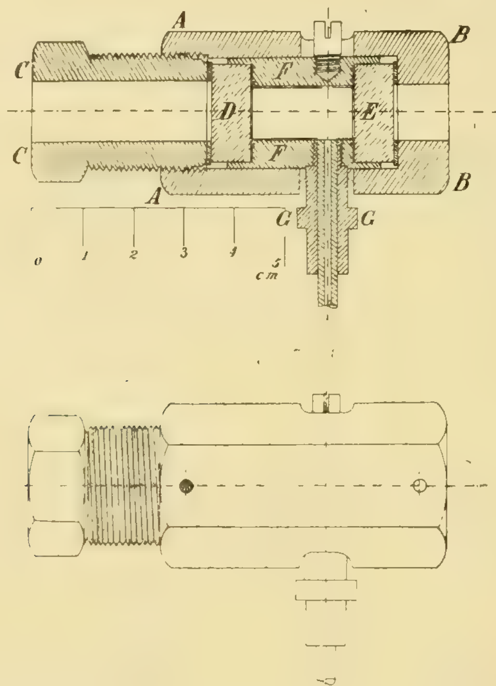
vinden we verder een getal dat de dispersie van het gas uitdrukt. We zullen de getallen, die wij op deze wijze berekenen, de *dispersiegetallen* noemen.

We kunnen opmerken dat deze dispersiegetallen gevonden kunnen worden zonder e te kennen. Voor de brekingsindices n_1 en n_2 zelve hebben we daarentegen e noodig. Bij het bepalen van de getallen $k_1, k_2 \ldots$ kan men een groote nauwkeurigheid bereiken, want terwijl de eenheden daarvan door directe telling worden gevonden, kan het breukgedeelte bepaald worden door de plaats van den kruisdraad tusschen twee opeenvolgende strepen te bepalen. Het is gemakkelijk in te zien dat zoodra het geheele aantal strepen eenige honderden bedraagt, de getallen k bekend worden met een nauwkeurigheid welke verre die overtreft waarmee we e kunnen meten. Daarbij komt nog, dat bij

het meten van de brekingsindices ook de temperatuur en de drukking van het gas met een overeenkomstige nauwkeurigheid moeten worden bepaald, terwijl de dispersiegetallen maar weinig met de gasdichtheid zullen veranderen.

Dit was voor ons aanleiding om het onderzoek in twee deelen te splitsen, door eerst de dispersiegetallen te bepalen, en daarna de waarden der brekingsindices. De in deze mededeeling beschreven metingen hebben betrekking op het eerste deel van dit onderzoek.

2. De proefbuis, die op den weg van een der interfereerende lichtstralen was opgesteld en het te onderzoeken gas bevatte, is hieronder voorgesteld.



A B, stalen buis, van buiten zeskant, met cilindrische holte,

C moer, die de in de buis geplaatste onderdeelen vast aandrukt.

Deze onderdeelen zijn:

D en *E*, glasplaten van 8 mm dikte,

F, stalen cilinder van ruim 2 cm lengte, met opstaande randen die de glasplaten omvatten.

Tusschen *F* en de glasplaten bevinden zich pakkingringen van klingeriet, een materiaal dat voor stoompakkingen gebruikt wordt, en hier uitstekend voldaan heeft. Door koperen busjes wordt het naar binnen uitloopen van de pakkingen belet. Aan den buitenkant der glasplaten ligt tusschen deze en het metaal telkens een ring van geelkoper en schijfjes papier. Door de moer *G* is *F* verbonden met de hoogedrukleiding.

Deze leiding geeft verbinding met een manometer en met het reservoir, gevuld met het te onderzoeken gas onder hoogen druk, terwijl ook verbinding kan worden gemaakt met een luchtpomp (kapselpomp van GAEDE).

De metaalmanometer heeft een schaalverdeeling van 16 cm middellijn, in $^1/_{10}$ atm. af te lezen tot ongeveer 150 atmosferen.

De Heer KOHNSTAMM stelde ons welwillend in de gelegenheid dezen manometer voor en na de metingen te vergelijken met den STÜCKRATH'-schen manometer, door hem in het natuurkundig laboratorium te Amsterdam opgesteld. Het bleek, dat de aanwijzingen van den manometer vrijwel onveranderd waren gebleven. De verschillen bedroegen meestal niet meer dan $^1/_{10}$ atmosfeer.

Naast de proefbuis, die door een der interfereerende stralen wordt doorloopen, bevinden zich op den weg van den anderen straal twee glasplaten, die gelijk zijn aan die in de proefbuis. Door middel van drie stelschroeven kan men deze platen iets bewegen en daardoor de breedte en de richting der interferentiestrepen zoo regelen als voor de waarnemingen het gunstigst is. Hierbij kan men natuurlijk ook gebruik maken van de stelschroeven aan een der glasplaten van den interferentiaalrefractor. Een wijde spleet voor de eerste glasplaat van den refractor is noodig gebleken om duidelijke strepen te verkrijgen. De geheele toestel is omgeven door een plaatijzeren kast, die bij de latere waarnemingen bovendien nog is opgevuld met watten, die alleen den weg der lichtstralen vrij laten. De openingen in de kast zijn door glasplaten afgesloten. Ook de hooge drukleiding en de manometer zijn tot aan de eerste afsluitkraan in watten ingepakt.

Naast de proefbuis bevindt zich het reservoir van een thermometer, waarvan de schaalverdeeling buiten de kast uitsteekt.

3. De metingen welke in deze mededeeling worden behandeld hebben betrekking op zuivere waterstof, welke wij door de welwillendheid van Prof. KAMERLINGH ONNES uit het Leidsche laboratorium ontvingen, alwaar zij uit onzuivere waterstof bereid is door bij zeer lage temperatuur de bijmengselen te doen uitvriezen. [1])

Bij de eerste metingen diende als lichtbron een kwartskwiklamp van HERAEUS, waarvan het licht door een lens geconcentreerd werd op de zoo even genoemde spleet bij den interferentiaalrefractor. Door middel van stralenfilters konden de drie lichtsoorten (geel,

---

[1]) KAMERLINGH ONNES, Versl. K. Ak. van Wet. 1908/09, p. 934. Comm. phys. lab. Leiden, No. 109b.

groen en blauw) waaruit het licht van deze lamp in hoofdzaak is samengesteld, worden geisoleerd. [2])

De interferentiestrepen werden waargenomen in een kijker met kruisdraad, en bepaald werd hoeveel strepen den kruisdraad passeerden bij verandering van de dichtheid van het gas in de proefbuis, waarbij voor het bepalen der onderdeelen werd gebruik gemaakt van een compensator van JAMIN.

Bij deze metingen is een minder groote nauwkeurigheid bereikt dan bij de latere. Zij zullen dan ook niet uitvoerig worden beschreven; alleen de uitkomsten zullen worden vermeld.

In de onderstaande tabel wordt aangegeven het getal strepen k_1, k_2 en k_3 dat den kruisdraad passeert bij overgang van een gasdichtheid, bepaald door de daarbij genoemde drukking en temperatuur, tot het luchtledige, voor de drie kleuren waarvoor $\lambda_1 = 0{,}578\,\mu$, $\lambda_2 = 0{,}546\,\mu$, $\lambda_3 = 0{,}436\,\mu$. Verder worden aangegeven de dispersiegetallen

$$c_{12} = \frac{n_1 - 1}{n_2 - 1} = \frac{k_1 \lambda_1}{k_2 \lambda_2}, \quad c_{32} = \frac{n_3 - 1}{n_2 - 1} = \frac{k_3 \lambda_3}{k_2 \lambda_2}.$$

k_1	k_2	k_3	c_{12}	c_{32}	Druk atm.	Temp.
190.28	201.98	256.98	0.99713	1.01546	81.7	18.0° C
182.45	193.69	246.31	0.99701	1.01495	76.8	14.0 „
172.48	183.08	232.81	0.99716	1.01492	73.5	16.0 „
164.86	174.99	222.62	0.99716	1.01537	69.6	14.2 „
152.17	161.51	205.38	0.99723	1.01492	64.2	14.1 „
—	114.20	145.20	—	1.01478	44.9	11.0 „
90.07	95.64	121.62	0.99679	1.01493	37.4	11.3 „
		Gemiddeld......	0.99708 ± 0.00007	1.01505 ± 0.00010		

Bij de latere waarnemingen diende een kwartsamalgaamlamp van HERAEUS (220 volt, 5 à 6 ampère) als lichtbron. Het spectrum daarvan bestaat uit een aantal lijnen, waaronder vooral die van *Hg*, *Zn*

2) Gebruikt werden eosienoplossing, dat alleen geel doorlaat, en geconcentreerde didymiumnitraatoplossing, die juist het geel absorbeert. In het laatste geval worden dan door groen of blauw glas deze beide kleuren geïsoleerd. Uitstekend bruikbaar bleek hierbij voor het blauw een der nieuwere glassoorten van SCHOTT und GEN. No. 3086, zie Ann. der Ph. 10, p. 227. Deze glassoorten zijn uitvoerig beschreven door ZSIGMONDY, Z. f. Instrumentenk. 21, p. 97.

en Cd met zeer groote intensiteit voorkomen. De lamp was geplaatst in een zuurkast, wat wegens de sterke ozonvorming noodig bleek. Dicht bij de lamp, maar buiten de zuurkast, bevond zich een collimator, met vrij wijde spleet. De daar uittredende lichtbundel doorliep nu den interferentiaalrefractor, waaruit de compensator van JAMIN was weggenomen, en viel ten slotte op het prisma van een spectroskoop van HILGER met konstante deviatie. In het gezichtsveld van den kijker neemt men dan een reeks spleetbeelden waar, elk overeenkomende met een der lichtsoorten, die door de amalgaamlamp worden uitgezonden. De collimatorspleet was zoo breed gekozen, dat sommige dezer spleetbeelden elkaar gedeeltelijk bedekten. Elk spleetbeeld was doorsneden door een stelsel interferentiestrepen welke in het groen horizontaal waren, in het blauw en het violet daarentegen een weinig hellend. In de roode beelden waren ongeveer drie, in de violette ongeveer 5 strepen zichtbaar. Het bleek dat de strepen van een spleetbeeld niet alle in een vlak lagen, zoodat ze niet alle tegelijk in den kijker scherp werden gezien. Zelfs veranderde de schijnbare plaats iets bij verandering van de gasdichtheid in de proefbuis. De kijker werd zoo ingesteld dat voor alle voorkomende gasdichtheden een der niet ver van het midden gelegen strepen goed kon worden ingesteld.

Bij de metingen werd gebruik gemaakt van zes spleetbeelden. Deze zijn:

a. Het beeld van de roode cadmiumlijn $\lambda_a = 0.644$ . . Dit beeld werd gedeeltelijk bedekt door dat van de zinklijn 0.636 μ. Het onbedekte deel was echter breed genoeg om daarin de interferentiestrepen in te stellen.

b. Het beeld van de groene kwiklijn $\lambda_b = 0.546$ . . Dit beeld was zeer intensief. De interferentiestrepen waren ook zeer goed in te stellen, maar toch niet zoo scherp als men met het oog op de groote intensiteit zou verwachten. Wellicht hadden de satellieten die bij deze lijn nevens de hoofdlijn aanwezig zijn een storenden invloed.

c. Het beeld van de groene cadmiumlijn $\lambda_c = 0.509\ \mu$. De interferentiestrepen waren hier steeds volkomen donker.

d. Het beeld van de blauwe zinklijn $\lambda_d = 0.472\ \mu$. Dit beeld bevond zich tusschen een aantal andere, zoodat alleen een gedeelte vrij was waarop de strepen, die zeer duidelijk waren, konden worden ingesteld.

e. Het beeld van de blauwe kwiklijn $\lambda_e = 0.436\ \mu$. Dit beeld was vrij lichtsterk, met duidelijke strepen.

f. Het beeld van de violette kwiklijn $\lambda_f = 0.405\ \mu$ De intensiteit van dit beeld was veel geringer.

Deze spleetbeelden, of wel de onbedekte gedeelten worden telkens midden in het gezichtsveld gebracht door een draaiing van het prisma van den spectroscoop.

De kijker van den spectroscoop is voorzien van een oculairmikro-

meter, waarvan de schroef vertikaal is geplaatst. De strepen worden met den bewegelijken draad ingesteld. Bij de metingen wordt telkens het phaseverschil der interfereerende stralen bepaald vóór een vast punt in elk spleetbeeld. Eerst is getracht dit te bereiken door de twee strepen die zich boven en beneden dit vaste punt bevinden beide in te stellen. Deze instellingen werden dan uitgevoerd achtereenvolgens in de zes spleetbeelden *a*, *b*, *c*, *d*, *e*, *f* en dan nog eens in de omgekeerde volgorde *f*, *e*, *d*, *c*, *b*, *a*. Hiervoor was eenige tijd noodig en het bleek dat gedurende dien tijd de strepen niet voldoende in rust bleven om nauwkeurige uitkomsten te verkrijgen. Daarom is een andere methode gevolgd, waarbij men minder van een geringe bewegelijkheid der strepen afhankelijk is.

Bij deze methode wordt slechts een streep ingesteld, en daaruit het phaseverschil in het vaste punt berekend. Door afzonderlijke instellingen is bepaald hoe het gezochte phaseverschil afhangt van den afstand der strepen tot het vaste punt. [1])

Door nu eenige malen beurtelings een streep in het beeld *a* en een in *b* in te stellen wordt gevonden het verschil (*ab*) der phaseverschillen in de vaste punten der beelden *a* en *b*, daarop op dezelfde wijze de verschillen (*cb*), (*db*), (*eb*) en (*fb*). De instellingen, waaruit deze grootheden worden afgeleid, kunnen vlug op elkaar volgen, zoodat ook als de strepen niet volkomen onbewegelijk zijn, er voldoende nauwkeurigheid bereikt wordt.

Van deze verschillen (*ab*), (*cb*) enz. worden op deze wijze eigenlijk alleen de breukdeelen gevonden. De bepaling van het getal eenheden kan daarna geschieden.

De instellingen worden verricht eerst bij den hoogsten beschikbaren gasdruk, dan wordt een weinig gas afgetapt, terwijl geteld wordt hoeveel strepen in het groene beeld *b* het vaste punt passeeren. Dan wordt wederom een reeks instellingen verricht, en zoo wordt doorgegaan tot de laatste reeks, die verkregen wordt nadat de proefbuis luchtledig is gepompt.

Een omgekeerde volgorde der instellingen, met stijgenden gasdruk, voldeed minder goed, daar dan de strepen gedurende het vullen veel lichter onduidelijk werden en verdwenen, waarschijnlijk ten ge-

[1]) Het bleek bij deze instellingen dat de afstanden der strepen in een zelfde spleetbeeld niet steeds gelijk zijn, en het bedoelde phaseverschil dus niet door een lineaire functie van den afstand z van het ingestelde punt tot het vaste punt kan worden voorgesteld. Er is daarom voor dit verschil een kwadratische functie $\varphi = az + bz^2$ genomen, waarvan de coëfficienten uit eenige instellingen van verschillende strepen in een zelfde spleetbeeld volgens de methode der kleinste kwadraten zijn berekend.

volge van temperatuurverschil tusschen het gas in de proefbuis en dat in het reservoir.

Door een speciaal onderzoek is geconstateerd dat de proefbuis bij het toelaten van het gas tot hoogen druk geen vormverandering ondergaat die op de uitkomsten voor de dispersiegetallen invloed kan hebben.

De eenheden van de phaseverschillen in de vaste punten kunnen, wat het beeld b betreft, uit de directe telling van het getal gepasseerde strepen worden afgeleid. Men kan daarvoor aan een der strepen in den eindstand (vacuum) het rangcijfer nul toekennen.

Voor de andere beelden kan men ook aan een der strepen in den eindstand (vacuum) het rangcijfer nul geven, en dan in dien stand de verschillen (ab), . . . ook wat de eenheden betreft, aangeven. Dan bepaalt men door een afzonderlijke waarneming hoeveel deze grootheden veranderen als men één streep in b laat passeeren. Daar deze veranderingen minder dan een streep zullen bedragen zijn ze gemakkelijk volledig te vinden. Daaruit volgt dan verder hoeveel de verandering der (ab), (cb), enz. zal zijn, wat het getal eenheden aangaat, als we in b een grooter aantal, bv. 10 strepen laten passeeren, en zoo doorgaande, kunnen we spoedig vinden hoeveel dit is bij 50 of 100 strepen, de overgangen die bij de waarnemingsreeksen voorkwamen. Ten slotte als deze (ab), enz. volledig bekend zijn in alle standen, zal men ook gemakkelijk vinden het getal gepasseerde strepen in elk beeld, bij den overgang van dien stand tot vacuum. Deze aantallen zullen door k_a, k_b, k_c, k_d, k_e en k_f worden aangeduid. Berekend worden dan verder de verhoudingen

$$\frac{k_a}{k_b}, \frac{k_c}{k_b}, \textit{enz.}$$

Als voorbeeld kan worden vermeld een reeks uitkomsten voor een gasdichtheid, bepaald door een druk van 71.8 atm. en een temperatuur van 19,49° C.

$k_b = 367.067$	$k_a = 309.073$	$k_a / k_b = 0.84201$
$k_b = 367.050$	$k_c = 395.687$	$k_c / k_b = 1.07802$
$k_b = 367.023$	$k_d = 428.186$	$k_d / k_b = 1.16665$
$k_b = 366.936$	$k_e = 466.758$	$k_e / k_b = 1.27187$
$k_b = 366.942$	$k_f = 506.037$	$k_f / k_b = 1.37907$

Op deze wijze zijn de volgende resultaten verkregen:

Druk in atm.	Temperatuur.	k_b (gemiddeld).	$\lambda_b = 0.436$, $\lambda_a = 0.644$	$\lambda_c = 0.509$	$\lambda_d = 0.472$	$\lambda_e = 0.436$	$\lambda_f = 0.405$
			$\frac{k_a}{k_b}$	$\frac{k_c}{k_b}$	$\frac{k_d}{k_b}$	$\frac{k_e}{k_b}$	$\frac{k_f}{k_b}$
71.8	19.49	367.014	0.84201	1.07802	1.16665	1.27187	1.37907
62.0	19.77	317.160	0.84199	1.07798	1.16667	1.27179	1.37902
52.1	19.95	267.315	0.84203	1.07799	1.16667	1.27183	1.37897
42.3	19.95	217.264	0.84202	1.07807	1.16666	1.27178	1.37897
32.2	20.01	167.118	0.84206	1.07796	1.16659	1.27170	1.37883
68.5	19.15	345.631	0.84201	1.07803	1.16673	1.27207	1.37925
68.1	19.33	343.616	0.84200	1.07806	1.16680	1.27205	1.37927
58.0	19.49	293.244	0.84202	1.07805	1.16672	1.27208	1.37930
47.8	19.65	243.198	0.84205	1.07807	1.16669	1.27205	1.37923
38.0	19.75	193.451	0.84206	1.07809	1.16668	1.27201	1.37921
27.9	19.85	143.354	0.84212	1.07805	1.16670	1.27192	1.37899
65.4	20.35	336.393	0.84203	1.07799	1.16662	1.27176	1.37882
65.2	20.52	335.013	0.84203	1.07798	1.16669	1.27177	1.37886
63.9	20.67	327.868	0.84203	1.07800	1.16659	1.27181	1.37892
58.8	20.85	302.103	0.84207	1.07798	1.16662	1.27218	1.37891
39.0	20.94	202.607	0.84210	1.07796	1.16667	1.27179	1.37902

De voor verschillende gasdichtheden gevonden waarden zijn tamelijk wel constant; de afwijkingen hebben geen bepaalde richting. Als gemiddelden vinden we

0 84204	1,07802	1,16667	1.27190	1,37904
± 0,9	± 1,1	± 1,3	± 3,7	± 4,0

Zijn deze verhoudingen constant dan is dit ook het geval met de dispersiegetallen

$$c_{ab} = \frac{n_a - 1}{n_b - 1} = \frac{k_a \lambda_a}{k_b \lambda_b}, \quad c_{cb} = \frac{n_c - 1}{n_b - 1} = \frac{k_c \lambda_c}{k_b \lambda_b}, \ enz.$$

waarin de brekingsindex voor den eindstand voor alle kleuren gelijk 1 genomen is. We vinden dus als resultaat van onze metingen dat voor waterstof de dispersiegetallen konstant zijn voor alle gebruikte gasdichtheden, en dat de waarden van deze getallen zijn

	λ (vac.)	$c = \frac{n-1}{n_b-1}$
a	0.64403	0.99280 ± 0.000011
b	0.54623	1
c	0.50873	1.00401 ± 0.000010
d	0.47234	1.00885 ± 0.000011
e	0.43597	1.01516 ± 0.000030
f	0.40478	1.02193 ± 0.000030

We kunnen onze uitkomsten vergelijken met die van andere waarnemers, waarvoor in aanmerking komen die van MASCART [1]), PERREAU [2]), SCHEEL [3]), HERMANN [4]), KOCH [5]) en CUTHBERSON [6]). Om een vergelijking mogelijk te maken zijn uit de uitkomsten dezer waarnemers de dispersiegetallen voor de door ons gebruikte golflengten afgeleid door grafische interpolatie (MASCART, PERREAU, KOCH, CUTHBERSON) of door de daarbij gegeven dispersieformule toe te passen (SCHEEL), terwijl ze uit de waarnemingen van HERMANN direct konden worden berekend. We vinden dan

λ	MASCART.	PERREAU.	SCHEEL.	HERMANN.	KOCH.	CUTHBERSON.	SIERTSEMA en DE HAAS.
0.644	0.9962	0.9927	0.9939	0.9924	0.9934	0.9930	0.9928
0.546	1	1	1	1	1	1	1
0.509	1.0030	1.0041	1.0034		1.0038	1.0037	1.0040
0.472		1.0090	1.0074		1.0085		1.0088
0.436			1.0125	1.0114	1.0152		1.0152
0.405							1.0219

Uit de gevonden dispersiegetallen kan een interpolatieformule worden afgeleid. Kiezen we deze in den gebruikelijken vorm

1) MASCART, Ann. de l'éc. norm. (2) 6 p. 61 (1877).
2) PERREAU, Ann. de ch. et de phys. (7) 7 p. 335 (1896).
3) SCHEEL, Verh. d. D. phys. Ges. 9 p. 28 (1907)
4) HERMANN, „ „ „ „ „ 10 p. 477 (1908).
5) KOCH, Nova acta regiae soc. scient. Upsaliensis (4) 2 No. 5 (1909).
6) CUTHBERSON, Proc. R. S. (A) 83 p. 151, 1910.

$$n-1=a\left(1+\frac{b_1}{\lambda^2}+\frac{b_2}{\lambda^4}\right)$$

waarin we onder λ de golflengte in de lucht zullen verstaan, dan vinden we

$$c=\frac{n-1}{n_b-1}=\frac{1+\frac{b_1}{\lambda^2}+\frac{b_2}{\lambda^4}}{1+\frac{b_1}{\lambda_b^2}+\frac{b_2}{\lambda_b^4}}.$$

De coefficienten b_1 en b_2 volgens de methode der kleinste kwadraten bepalende, waarbij aan elke waarneming een gewicht is toegekend overeenkomende met de middelbare fout vinden we

$$b_1=0.007337,\ b_2=0.000089$$

en daarmede

$$c=\frac{n-1}{n_b-1}=0,97504\left(1+\frac{0.007337}{\lambda^2}+\frac{0.000089}{\lambda^4}\right)$$

Uit de onderstaande tabel blijkt de nauwkeurigheid met welke de dispersiegetallen door deze formule worden weergegeven.

	λ (lucht)	$c_{ber.}$	$c_{waarn.}$	△	gewicht	Σ [p △²]
a	0.64385 μ	0.99281	0.99280	$-10^5\times 1$	8	8
b	0.54608 „	1	1			
c	0.50859 „	1.00399	1.00401	+ 2	9	36
d	0.47221 „	1.00886	1.00885	− 1	8	8
e	0.43585 „	1.01510	1.01516	+ 6	1	36
f	0.40467 „	1.02196	1.02193	− 3	1	9
						97

Goede overeenstemming wordt ook verkregen door gebruik te maken van de uit de electronentheorie afgeleide dispersieformule [1])

$$\frac{n^2-1}{n^2+2}=\frac{Ne_1^2}{3\,m_1\,(\nu_1^2-\nu^2)}+\frac{Ne_2^2}{3\,m_2\,(\nu_2^2-\nu^2)}+\ldots.$$

waarin ν, ν_1 en ν_2 frequenties, e, N; m_1, m_2, ... bekende konstanden uit deze theorie voorstellen. Reeds met *een* term in het tweede lid verkrijgen wij een goede aansluiting. We vinden dan namelijk uit deze formule

$$c=\frac{n-1}{n_b-1}=\frac{n_b+1}{n+1}\cdot\frac{n^2+2}{n^2_b+2}\times\frac{\frac{1}{\lambda^2_1}-\frac{1}{\lambda_b^2}}{\frac{1}{\lambda_1^2}-\frac{1}{\lambda^2}}$$

[1]) Zie b.v. Lorentz, The theory of electrons, p. 144.

waarin λ, λ_1, en λ_b nu golflengten in het luchtledige voorstellen. Een onderzoek van den factor

$$\frac{n_b+1}{n+1} \cdot \frac{n^2+2}{n_b^2+2}$$

leert dat deze hier zonder bezwaar gelijk een kan worden gesteld. We vinden dan

$$c = \frac{\frac{1}{\lambda_1^2} - \frac{1}{\lambda_b^2}}{\frac{1}{\lambda_1^2} - \frac{1}{\lambda^2}}.$$

Eene berekening van λ_1 volgens de methode der kleinste kwadraten, waarbij weder aan de waarnemingen de boven vermelde gewichten worden toegekend, geeft

$$\lambda_1\,(vac.) = 0.08703\,\mu$$

terwijl uit onderstaande tabel de goede aansluiting blijkt.

	λ (vac)	$c_{ber.}$	$c_{waarn.}$	$\triangle$	gewicht	$\Sigma\,[p\triangle^2]$
a	0.64403 μ	0.99274	0.99280	— 6	8	288
b	0.54623 „	1	1			
c	0.50873 „	1,00400	1.00401	— 1	9	9
d	0.47234 „	1.00886	1.00885	1	8	8
e	0.43597 „	1.01506	1.01516	— 10	1	100
f	0.40478 „	1.02185	1.02193	— 8	1	64
						469

We vinden dus dat de eigen trillingen van de waterstof zullen overeenkomen met een golflengte van 0,08703 μ, in vrij goede overeenstemming met de waarde 0,0880 μ daarvoor door Koch gevonden uit dispersiebepalingen die zich tot in het ultrarood uitstrekken, en nog beter met de waarde 0,087 μ, door Natanson[1]) uit de waarnemingen van Perreau afgeleid. Zij wijkt iets af van de door Cuthberson gevonden waarde 0.08516 μ.

Een berekening van de absolute waarden der brekingsindices zal worden uitgesteld totdat in een volgend deel van dit onderzoek de brekingsindex voor de golflengte $\lambda = 0,546$ nader zal zijn onderzocht, vooral wat betreft zijn afhankelijkheid van den druk. Ook is het ons

---

[1]) Natanson. Bulletin de l'Ac. des sc. de Cracovie 1907, p. 336.

voornemen deze metingen tot andere gassen, en zoo mogelijk tot hoogere drukkingen uit te breiden. Intusschen kan nu reeds worden opgemerkt dat, in de onderstelling dat $n-1$ evenredig is met de dichtheid van het gas, en voor n bij 0° C. en 1 atm. 0,000139 genomen wordt, de berekening van e/m op de vroeger door een onzer aangegeven wijze [1]) de waarde 1.70×10^7 oplevert.

Natuurkunde. — De Heer KAMERLINGH ONNES biedt, ook namens den Heer A. PERRIER, eene mededeeling aan, getiteld: „*Magnetische onderzoekingen. IV. Over paramagnetisme bij lage temperaturen.*"

(Deze meded. zal in het Verslag der volgende vergadering verschijnen).

Natuurkunde. — De Heer KAMERLINGH ONNES biedt eene mededeeling aan, getiteld: „*Verdere proeven met vloeibaar helium.*"

(Deze meded. zal in het Verslag der volgende vergadering verschijnen).

Ter uitgave in de Werken der Akademie wordt door den Heer L. BOLK aangeboden eene verhandeling van den Heer Dr. PAUL RÖTHIG, getiteld: „*Beiträge zum Studium des Centralnervensystems der Wirbeltiere.* 5ter Beitrag".

De Voorzitter stelt het manuscript in handen van de Heeren L. BOLK en C. WINKLER met verzoek daarover in de volgende vergadering rapport uit te brengen.

De vergadering wordt gesloten.

1) SIERTSEMA, Versl. K. Ak. v. Wet. 1902/03 p. 499. Comm. phys. lab. Leiden N°. 82.

(8 December, 1911).


SMITHSONIAN INSTITUTION LIBRARIES
3 9088 01309 7415